N° 135

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel TOURNOUX

1re *THÈSE*

Les systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 Octobre 1964 devant la Commission d'examen :

MM. PACAULT — *Président*

CHAUDRON, Membre de l'Institut
HAGENMULLER
COLLONGUES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0006

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° 135

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel TOURNOUX

1re *THÈSE*

Les systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 24 Octobre 1964 devant la Commission d'examen :

MM. PACAULT — *Président*

CHAUDRON, Membre de l'Institut
HAGENMULLER
COLLONGUES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1965

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	CALAS.	
Professeurs honoraires	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen.
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
	PISOT	Professeur à la Sorbonne.
	Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	SERVANT	Physique.
	CALAS	Chimie organique.
	GAY	Minéralogie.
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER).
	PACAULT	Chimie physique.
	SCHŒLLER	Géologie.
	DAVID	Biologie végétale.
	COLMEZ	Méthodes Mathématiques de la Physique.
	CAMBAR	Biologie animale.
	VIGNEAUX	Géologie.
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et Chimie agricole.
	RISS	Mathématiques.
	GUIZONNIER	Physique.
	DIEUZEIDE	Biologie générale.
	HAGET	Zoologie expérimentale.
	SEMIROT	Astronomie.
	CHASTEL	Physique nucléaire.
	HAGENMULLER	Chimie minérale.
	ALLARD	Chimie.
	CREAC'H	Biologie animale S. P. C. N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie.
	BORDES	Préhistoire.
	SECHET	Botanique.
	LAFARGUE	Physique (C. S. U. de Pau).
	BAGANAS	Mathématiques.
	VALENTIN	Radioélectricité.
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	EYME	Botanique.
	FRAINNET	Chimie organique.
	RUAMPS	Physique électronique.
	DESCHAMPS	Chimie.
	HOARAU	Chimie physique.
	LALANDE	Chimie appliquée.
	MARCHAND	Chimie.
	Mme TISON	Calcul des probabilités.
	GOTTIS	Géologie approfondie.
	LEMANCEAU	Chimie.

	MM.	
Professeurs	CLASTRE	Cristallographie physique.
	BLONDEL	Mathématiques.
	SOURISSEAU	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	MAYER	Physique (C. S. U. de Pau).
	Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences de Rabat).
	Mlle LAFFITTE	Physique M. G. P.
	ROCH	Physique.
	LOCHET	Physique.
	VALADE	Chimie organique.
	VINDT	Biologie végétale.
	REGNIER	Mathématiques.
	DESTRIAU	Chimie.
	PETIT	Physique corpusculaire.
	CLIN	Géologie.
	BARAUD	Chimie biologique.
	EMBERGER	Géologie.
	CARDO	Psychophysiologie.
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie.
	CHARRU	Physique M. P. C.
Maître de conférences honoraire	DE PUYMALY.	
Maîtres de conférences	BONASTRE	Chimie (C. S U. de Pau).
	LASCOMBE	Chimie.
	RIMPAULT	Mathématiques.
	VINH MAU	Physique théorique.
	BARETS	Biologie animale.
	GROMB	Chimie (C. S. U. de Pau).
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	HARDY	Chimie (C. S. U. de Pau).
	BERTHE	Mathématiques (C. S. U. de Pau).
	Mme VINH MAU	Physique théorique.
	BOUSSEAU	Physique.
	RIBEREAU-GAYON Pascal.	Chimie organique.
	DUBOST	Physique (C. S. U. de Pau).
	DUPUY	Physique (C. S. U. de Pau).
	MENRATH	Physique.
Conseiller administratif	LLORENS	

Ce travail a été effectué dans le service de M. le Professeur Hagenmuller. Nous lui devons d'avoir pu le réaliser. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, MM. les Professeurs Pacault et Collongues ont bien voulu nous faire l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous nous permettons de leur exprimer notre très respectueuse reconnaissance.

Nous remercions tout particulièrement M. André Lecerf, Chargé de Recherches au C. N. R. S., pour ses conseils judicieux et compétents et M. le Professeur Hardy, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans nos recherches cristallographiques.

Nous remercions aussi toute l'équipe du Laboratoire pour l'aide amicale qu'elle n'a cessé de nous fournir.

Thèse de Bordeaux, 1964.

Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux
(Professeur Hagenmuller)
351, Cours de la Libération, Talence (Gironde)

LES SYSTÈMES ÉTAIN IV - OXYGÈNE - POTASSIUM ET ZIRCONIUM - OXYGÈNE - POTASSIUM

Par

Michel TOURNOUX

INTRODUCTION

La variété monoclinique de la zircone se transforme en variété quadratique à une température qui, selon le mode de préparation et le degré de pureté de l'échantillon, varie entre 1 000° et 1 100° C. Cette transformation est réversible bien qu'elle s'effectue avec retard au refroidissement. Elle s'accompagne d'une importante anomalie dilatométrique : au chauffage la contraction en volume est de l'ordre de 5 p. 100, elle interdit l'emploi de la zircone pure comme réfractaire.

La zircone donne des solutions solides cubiques avec de nombreux oxydes de métaux divalents et trivalents ; certaines d'entre elles possèdent une remarquable stabilité thermique (zircones stabilisées). Elles ont été étudiées par plusieurs auteurs : O. Ruff et F. Ebert (1), A. Dietzel et H. Tober (2) et plus récemment R. Collongues et J. Stöcker (3) (4) (5) (6). Ces derniers ont mis en évidence les règles de stabilisation de ZrO_2 cubique :

1° Les oxydes de formule générale MO_n forment avec la zircone des solutions solides cubiques lorsque n est inférieur à 2 et que le rayon du cation M^{2n+} est compris entre 0,4 et 1,3 KX. Ces solutions solides se forment selon un mécanisme de substitution. Il en résulte des lacunes dans le réseau des ions oxygène, celles-ci confèrent une grande stabilité à la phase formée.

2° Les zircones cubiques subissent par abaissement de température une transformation de caractère eutectoïdique en zircone monoclinique et en oxyde MO_n. Elles sont d'autant plus stables que la température eutectoïdique est plus basse. Les solutions solides formées avec des oxydes de métaux très électropositifs ont une stabilité particulièrement élevée.

La chaux donne avec la zircone des solutions solides cubiques particulièrement stables. La zircone stabilisée préparée industriellement contient 3,5 à 6 p. 100 de CaO. Sous cette forme la zircone constitue un excellent réfractaire en raison de :

1° sa température de fusion élevée (de l'ordre de 2 600° C) qui pour les oxydes réfractaires n'est dépassée que par celle de la thorine (3 050° C) ;

2° son inertie chimique vis-à-vis des oxydes faiblement acides ou basiques et des sels oxygénés correspondants ;

3° sa résistance à de très nombreux agents réducteurs.

La zircone a fait l'objet de nombreuses études dans le cadre de la conversion magnétohydrodynamique (M. H. D.), c'est-à-dire la conversion en énergie électrique au moyen d'un champ magnétique de l'énergie mécanique de gaz de combustion porteurs d'ions alcalins. Les matériaux des tuyères réactionnelles soumis à des températures de l'ordre de 2 500° C subissent une corrosion importante due à la présence d'ions alcalins en milieu oxydant. Au cours des essais effectués par la Westinghouse Electric International Company,

la zircone s'est avérée avec HfO_2, ThO_2 et certains zirconates alcalinoterreux, l'un des matériaux offrant la meilleure résistance à de tels traitements.

C'est dans cette perspective que nous avons été amenés à entreprendre l'étude du système zirconium-oxygène-potassium, qui n'avait pratiquement fait l'objet d'aucun travail antérieur. La proximité des rayons ioniques de l'étain tétravalent et du zirconium ($r_{Sn^{4+}} = 0{,}71$, $r_{Zr^{4+}} = 0{,}79$ Å) (7) nous a conduits également à l'étude du système étain IV-oxygène-potassium. Notre collaborateur Cl. Fouassier a entrepris de son côté un travail sur le système plomb IV-oxygène-potassium ($r_{Pb^{4+}} = 0{,}84$ Å) (8).

SnO_2 étant plus acide que ZrO_2 et susceptible par conséquent de donner naissance à des composés plus riches en K_2O, il nous a paru raisonnable d'étudier tout d'abord les combinaisons de l'étain.

Les composés oxygénés ternaires des métaux alcalins sont généralement assez bien connus lorsque le métal alcalin est le lithium ou le sodium. Ils le sont beaucoup plus rarement dans le cas des composés du potassium.

Ainsi pour les composés oxygénés de l'étain R. Scholder a mis en évidence un stannate de lithium de formule Li_8SnO_6 ; G. Lang a préparé les métastannates de lithium et de sodium Li_2SnO_3 et Na_2SnO_3 et en a effectué l'étude structurale, alors qu'aucun auteur ne fait mention d'un stannate de potassium anhydre (9) (10).

Il en est de même des composés correspondants du zirconium. R. Scholder et ses collaborateurs ont préparé Li_8ZrO_6 et Li_4ZrO_4 (9). Celui-ci avait déjà été signalé par J. Schenck en même temps que Li_2ZrO_3 et $Li_2Zr_2O_5$ (11). L'étude cristallographique de Li_2ZrO_3 a été effectuée par A. Dietzel et H. Tober (12).

T. Hjortdall a préparé Na_4ZrO_4 (13), J. D'Ans et J. Loffler ont mis en évidence Na_2ZrO_3 (14). Les zirconates de potassium n'ont été étudiés que de façon fragmentaire et superficielle. En 1896, F. C. Venable et Th. Clarke signalaient l'existence de polyzirconates auxquels ils attribuaient la formule générale $(ZrO_2)_n$, K_2O ($n = 3$, 4 ou 5) (15) ; plus récemment en 1959, H. A. Lehmann et P. Erzberger ont obtenu par action de la potasse sur la zircone à 800° C, un dizirconate $K_2Zr_2O_5$, susceptible, selon eux, d'exister sous trois formes allotropiques (16).

Le fait que les composés métalliques oxygénés du lithium ou du sodium soient beaucoup mieux connus que ceux du potassium, s'explique par la différence de comportement thermique des oxydes alcalins. K_2O est en effet beaucoup plus volatil que Li_2O et Na_2O ; il en résulte, pour les composés oxygénés ternaires correspondants, une moindre stabilité thermique et des difficultés de préparation d'autant plus sérieuses que leur teneur en K_2O est plus forte. Cette faible stabilité thermique excluait le traditionnel recours à l'analyse thermique dans l'étude des systèmes Sn^{IV}-O-K et Zr^{IV}-O-K ; à ces difficultés s'ajoutait le caractère fortement hygroscopique des stannates et des zirconates de potassium dont la tendance à l'hydratation ou à l'hydrolyse était d'autant plus forte que le taux de K_2O était plus élevé.

La méthode générale de préparation des composés ternaires dans un système de type M-O-K est l'action, sur l'oxyde correspondant à l'élément M, de la potasse ou d'un composé oxygéné du potassium aisément décomposable.

Le choix de ce sel oxygéné a une importance déterminante. C'est en recourant au nitrate de potassium que nous avons préparé les composés les plus riches en K_2O. Le nitrate présente par rapport à la potasse ou au carbonate l'avantage de donner lors de sa décomposition, de l'azote, de l'oxygène et des vapeurs nitreuses, qui ne sont pas susceptibles, comme H_2O ou CO_2, de se substituer à SnO_2 ou à ZrO_2 dans un composé fortement basique et d'entraver ainsi sa formation. Nous avions songé également au nitrite de potassium qu'on obtient d'ailleurs dès 650° C par décomposition thermique de KNO_3 ; nous lui avons préféré le nitrate de potassium, moins hygroscopique et qui ne se carbonate pas à l'air.

E. S. Freeman a étudié entre 650° et 850° C la cinétique de la décomposition thermique de KNO_3 sous oxygène (7). De 650° à 750° C, les produits de décomposition sont le nitrite de potassium, l'azote, l'oxygène et des traces de peroxyde d'azote ; cette réaction est équilibrée. A 800° C la réaction est plus rapide, le nitrite se décompose à son tour pour donner naissance à l'azote, à l'oxygène et à l'oxyde de potassium K_2O.

L'attaque des oxydes SnO_2 et ZrO_2 a été effectuée sous courant d'azote de manière à prévenir la formation éventuelle du peroxyde de potassium.

Dans cet exposé, nous traiterons successivement les systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium. Quelques propriétés des composés obtenus seront mises en évidence.

CHAPITRE PREMIER

LE SYSTÈME ÉTAIN IV - OXYGÈNE - POTASSIUM

Le système Sn-O-K n'avait été étudié jusqu'ici que par voie humide ; divers auteurs avaient mis en évidence des hydroxostannates de formules $K_2Sn(OH)_6$; $K_2Sn(OH)_6$, H_2O et $K_2Sn(OH)_6$, 2 H_2O (18) (19) (20) (21).

Une étude systématique entreprise par voie sèche nous a permis d'isoler trois phases anhydres :

l'orthostannate K_4SnO_4,
le métastannate K_2SnO_3,
le tristannate $K_2Sn_3O_7$.

Une quatrième a été mise en évidence le tétrastannate $K_2Sn_4O_9$.

La thermolyse de l'hexahydroxostannate $K_2Sn(OH)_6$ nous a permis d'autre part, de préparer deux nouveaux hydrates : K_2SnO_3, H_2O et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O.

Dans la majorité des réactions étudiées les composés obtenus ne sont pas stables thermiquement à leur température de préparation. Ils ont tendance à se dissocier en donnant naissance à l'oxyde de potassium K_2O volatil à cette température. Il sera donc indispensable d'interrompre la réaction sitôt obtenue la phase désirée. Le choix des conditions optima de préparation correspondant à l'élaboration d'une phase unique (température, proportion des constituants initiaux, géométrie de l'appareillage, durée de l'opération), imposait dans chaque cas des tâtonnements souvent longs et délicats.

Appareillage utilisé. — La figure 1 représente l'appareil utilisé.

Nous avons utilisé des nacelles d'or, de thorine ou d'alumine frittée. Celles-ci subissent une légère attaque lors de la fusion alcaline, nous avons vérifié que cette attaque n'influençait pas la nature des phases obtenues. Le tube-laboratoire de 40 mm de diamètre est en alumine frittée, il est parcouru par un courant d'azote d'un débit de 10 litres/heure. Celui-ci est obtenu par application d'une surpression de 1 kg/cm² à un capillaire de diamètre préalablement ajusté.

Le four comporte un élément chauffant de Kanthal, il est équipé d'une régulation automatique de température. Pour limiter la volatilisation de K_2O dans la préparation de composés très basiques, nous avons été amenés à utiliser un four vertical, le creuset fermé par un couvercle repose alors sur une colonne d'alumine poreuse.

I. — L'orthostannate de potassium

1° **Préparation.** — L'orthostannate K_4SnO_4 est obtenu par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique. Le sel de potassium est préalablement séché à 110° C. Le mélange initial, homogénéisé par agitation mécanique, correspond à un rapport moléculaire KNO_3/SnO_2 égal à 6. Cet excès de 50 p. 100 par rapport aux proportions stœchiométriques est destiné à compenser les pertes par volatilisation.

La réaction est effectuée sous courant d'azote sec, elle commence dès 800° C, elle est complète après 15 heures à 900° C et 3 heures à 950° C pour 5 g SnO_2.

Le produit obtenu est stable jusqu'à 650° C. Au-delà il perd lentement K_2O en donnant naissance à une phase nouvelle. Il convient donc lors de sa préparation de le refroidir sitôt disparues les dernières traces de composé nitré. Il est très hygroscopique. Dès sa sortie du four la nacelle est placée dans un tube de verre soigneusement bouché contenant de l'anhydride phosphorique, ce tube ne sera ouvert qu'en boîte sèche.

Dans la nacelle obtenue, le produit est cristallisé en grandes lamelles incolores qui lui donnent un aspect feuilleté. Il est très dur et difficile à extraire mécaniquement. Nous avons dû, pour pouvoir en récupérer la majeure partie, le pulvériser en boîte à gants à l'aide d'une fraise en carbure de tungstène. Quelques lamelles situées en surface se détachent parfois assez aisément.

2° **Analyse.** — Le produit est entièrement soluble dans l'eau, la dissolution étant très exothermique,

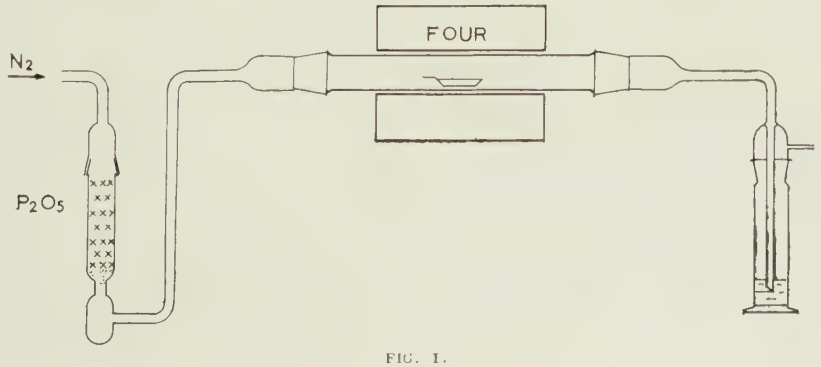

FIG. 1.

il convient d'opérer avec précaution pour éviter les pertes par projection.

L'étain est dosé gravimétriquement. L'hydroxyde est précipité par l'ammoniaque en présence de nitrate d'ammonium, filtré, puis calciné en creuset de porcelaine.

Le potassium est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique N/10. Le taux d'oxygène est calculé par différence.

	p. 100 théor.	p. 100 exp.
K	46,13	45,8
Sn	35,00	35,2
O	18,87	19,0
Rapport atomique K/Sn .	4,00	3,95

L'analyse effectuée sur des cristaux montre que la phase obtenue répond à la formule K_4SnO_4.

La solubilité dans l'eau de K_4SnO_4 présente un caractère non congruent, la solution laisse déposer par évaporation sous pression réduite des cristaux rhomboédriques d'hexahydroxostannate de potassium $K_2Sn(OH)_6$.

3° **Données cristallographiques.** — L'orthostannate de potassium est caractérisé par son diagramme Debye-Scherrer (tableau I). Le spectre X obtenu à l'aide du rayonnement Kα du cuivre est toujours ponctué en raison de la taille importante des cristallites, aussi nous bornerons-nous dans le tableau ci-après à donner une valeur qualitative des intensités des raies observées.

TABLEAU I

K_4SnO_4.

d Å	I	*d* Å	I	*d* Å	I
8,40	tf	2,370	f	1,647	tf
5,54	m	2,322	ttf	1,632	tf
5,11	m	2,302	ttf	1,608	m
4,94	tf	2,226	f	1,584	m
4,84	m	2,186	tf	1,553	tf
4,55	m	2,131	f	1,532	f
4,34	m	2,096	tf	1,512	m
4,03	m	2,066	f	1,492	m
3,53	m	2,030	f	1,472	tf
3,46	tf	2,003	ttf	1,463	f
3,17	m	1,968	f	1,449	tf
3,06	F	1,912	m	1,439	f
3,01	F	1,884	F	1,407	m
2,973	TF	1,865	f	1,392	m
2,784	m	1,841	f	1,342	tf
2,698	F	1,821	F	1,333	tf
2,647	F	1,804	tf	1,324	ttf
2,595	tf	1,789	F	1,312	f
2,476	F	1,726	m	1,300	f
2,432	tf	1,694	f	1,280	f

Nous avons pu isoler quelques monocristaux de K_4SnO_4. La figure 2 représente l'un d'eux, photographié avec un grossissement de 200. Nous avons pu introduire un monocristal dans un tube en verre de Lindemann d'un diamètre de 0,5 mm. Ce tube était alors scellé de manière à préserver le cristal de toute altération ultérieure. De nombreux diagrammes de Laue, correspondant à de multiples orientations du cristal et en particulier aux orientations privilégiées

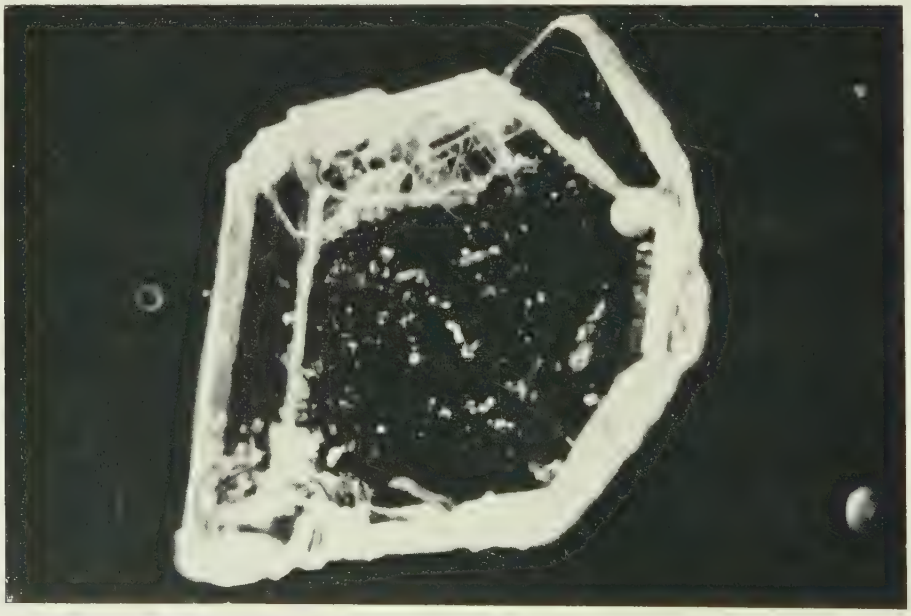

FIG. 2.

données par sa forme géométrique, n'ont pas permis de préciser ses éléments de symétrie.

Des diagrammes de cristal tournant effectués autour des arêtes et l'examen des rétigrammes correspondants ont permis d'établir que K_4SnO_4 appartient au système triclinique.

La masse spécifique déterminée pycnométriquement dans l'orthophtallate de diéthyle est $\rho = 2{,}70$ g/cm³.

II. — Le métastannate de potassium

1° **Préparation.** — Le métastannate K_2SnO_3 est accessible par diverses voies :

a) **Dégradation thermique de l'orthostannate.** — Lorsque l'orthostannate de potassium K_4SnO_4 est maintenu à température supérieure à 650° C sous courant d'azote sec, il se dissocie avec départ de K_2O et formation d'une nouvelle phase.

L'analyse chimique conjuguée avec une étude radiocristallographique montre que cette phase est le métastannate K_2SnO_3. La réaction s'écrit :

$$K_4SnO_4 \rightarrow K_2SnO_3 + K_2O\uparrow.$$

b) **Action sur l'oxyde stannique du nitrate, du carbonate de potassium ou de la potasse.** — L'orthostannate est préparé par action sur SnO_2 du nitrate de potassium. Le même procédé peut évidemment s'appliquer à la préparation du métastannate. L'action à température supérieure à 800° C de KNO_3 sur SnO_2 en quantités telles que le rapport moléculaire KNO_3/SnO_2 soit compris entre 2 et 4 conduit à un mélange de K_4SnO_4 et de K_2SnO_3, puis à K_2SnO_3 seul lorsque l'expérience se prolonge suffisamment.

Pour 6 g SnO_2 et un rapport moléculaire KNO_3/SnO_2 égal à 3, K_2SnO_3 s'obtient après 15 heures de chauffe à 950° C ou 1 heure à 1 050° C.

Le métastannate de potassium peut également s'obtenir par action à 1 050° C du carbonate de potassium sur l'oxyde stannique :

$$SnO_2 + K_2CO_3 \rightarrow K_2SnO_3 + CO_2\uparrow.$$

Le mélange initial comporte un excès de carbonate de 80 p. 100 par rapport aux proportions stœchiométriques, cet excès se volatilise en cours de réaction à 1 050° C. Pour 2 g SnO_2 celle-ci est totale au bout de 16 heures. K_2SnO_3 est le composé le plus basique accessible par action de K_2CO_3 sur SnO_2.

Obtenu par ce procédé, K_2SnO_3 se présente sous forme d'une masse blanche contenant des aiguilles incolores. La dégradation thermique de l'orthostannate mène par contre à des aiguilles légèrement colorées.

Nous avons préparé des monocristaux de métastannate par dissolution de K_2SnO_3 dans le carbonate de potassium à 1 100° C et évaporation du solvant.

L'action de la potasse à 600° C mène également à K_2SnO_3, mais il est difficile d'obtenir par cette voie un produit pur.

K_2SnO_3 est hygroscopique ; il est soluble dans l'eau, mais sa solubilité n'est pas congruente. La solution laisse déposer par évaporation l'hexahydroxostannate $K_2Sn(OH)_6$.

Grâce à sa solubilité dans l'eau, K_2SnO_3 a pu être analysé de la même manière que K_4SnO_4. Les résultats ci-après, obtenus par analyse de cristaux, sont en bon accord avec les pourcentages théoriques.

	p. 100 théor.	p. 100 exp.
K	31,93	31,8
Sn	48,47	48,3
O	19,60	19,9
Rapport atomique K/Sn	2,00	2,0

c) **Déshydratation de l'hexahydroxostannate.** — Un procédé simple de préparation de K_2SnO_3 à basse température consiste à pyrolyser l'hexahydroxostannate $K_2Sn(OH)_6$. La structure de ce composé a été déterminée par diffraction X et spectroscopie infra-rouge (22) (23).

$K_2Sn(OH)_6$ est généralement obtenu par dissolution dans la potasse d'hydroxyde stannique fraîchement précipité, suivie d'une évaporation et d'une purification du produit obtenu par recristallisation. L'hydroxyde stannique préparé par addition d'ammoniaque à une solution de sel stannique est difficile à laver complètement et retient toujours des anions. Nous avons préparé $K_2Sn(OH)_6$ par dissolution dans l'eau de métastannate ou d'orthostannate obtenus par voie sèche, suivie d'une évaporation. Dans ce procédé qui garantit l'absence d'ions étrangers (Cl^-, SO_4^{--}, ...) l'eau mère ne contient que très peu de potasse, ce qui offre un réel avantage par rapport à la méthode traditionnelle. Nous avons obtenu ainsi des cristaux de grande taille. Nous les avons séchés à l'étuve à 70° C après les avoir soigneusement essorés.

La déshydratation de $K_2Sn(OH)_6$ a été étudiée par voie thermogravimétrique, soit sous vide dynamique de 10^{-2} mm de Hg, soit sous courant d'azote sec, à des vitesses de chauffe variant de 20° à 50°/heure. Cette étude a été effectuée à l'aide d'une thermobalance D. A. M. de modèle B. 60. Les résultats obtenus ont été confirmés par étude isotherme.

Les expériences effectuées sur des quantités variables de produit et avec des débits gazeux différents ont mis en évidence la formation successive de deux composés de formules K_2SnO_3, H_2O et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O, puis de métastannate anhydre.

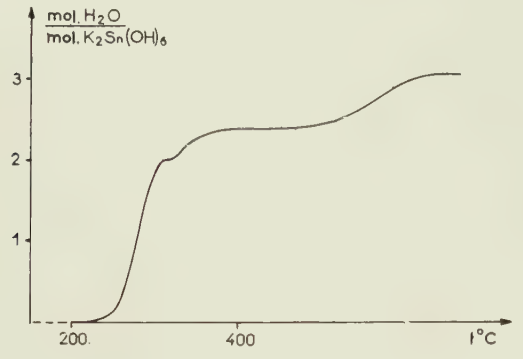

FIG. 3.

A titre d'exemple, la figure 3 donne la courbe de déshydratation de $K_2Sn(OH)_6$ chauffé à 40°/heure, le débit d'azote étant de 5 litres/heure. Trois paliers successifs apparaissent. Le premier correspond au départ de 2 molécules d'eau par molécule d'hexahydroxostannate, le second à celui de 2 molécules 1/3 et le troisième à celui de 3 molécules.

Le spectre X du produit final est celui du métastannate anhydre précédemment identifié. Les deux premiers paliers pouvaient s'interpréter selon trois hypothèses :

a) formation d'hydrates de composition K_2SnO_3, H_2O et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O ;

b) présence simultanée de stannates de rapport moléculaire K_2O/SnO_2 inférieur à 1 et de potasse susceptibles de réagir dans un dernier stade pour donner le métastannate K_2SnO_3 ;

c) combinaison des deux premières hypothèses, le premier palier correspondant à l'hydrate K_2SnO_3, H_2O et le second à la présence simultanée de potasse et d'un tristannate $K_2Sn_3O_7$.

Les faits expérimentaux contredisent ces deux dernières hypothèses. Des lavages à l'alcool éthylique n'ont permis en effet de mettre en évidence la formation de potasse à aucun des stades intermédiaires. D'autre part les diagrammes Debye-Scherrer caractérisant les produits obtenus ne contiennent ni les raies de la potasse ni celles de stannates plus riches en SnO_2 préparés par ailleurs.

On peut par augmentation de la tension de vapeur d'eau, à 120° C par exemple, passer de K_2SnO_3 à $K_2Sn(OH)_6$ en observant les divers stades intermédiaires.

Les réactions de déshydratation de $K_2Sn(OH)_6$ s'écrivent :

$$K_2SnO_3,\ 3\ H_2O \rightleftarrows K_2SnO_3,\ H_2O + 2\ H_2O\nearrow$$
$$3\ K_2SnO_3,\ H_2O \rightleftarrows 3\ K_2SnO_3,\ 2\ H_2O + H_2O\nearrow$$
$$3\ K_2SnO_3,\ 2\ H_2O \rightleftarrows 3\ K_2SnO_3 + 2\ H_2O\nearrow.$$

Les formules dualistiques utilisées ne préjugent bien entendu en rien de la structure de ces composés.

Dans nos conditions expérimentales l'hexahydroxostannate est stable sous courant d'azote jusqu'à 235° C, K_2SnO_3, H_2O jusqu'à 295° C et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O jusqu'à 420° C. $K_2Sn(OH)_6$ est stable sous vide jusqu'à 187° C, K_2SnO_3, H_2O jusqu'à 245° C et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O jusqu'à 345° C. Les différences entre ces températures observées sous azote et sous vide ne s'expliquent évidemment que par des considérations de cinétique, la vapeur d'eau formée par déshydratation s'éliminant plus rapidement sous vide qu'en courant d'azote.

Le but de ce travail n'étant pas l'étude des hydrates de K_2SnO_3, nous n'avons pas déterminé les relations entre la température et leur tension de dissociation, au demeurant très faible.

Les tableaux II et III donnent les spectres Debye-Scherrer des deux nouveaux hydrates. Les intensités des raies observées ont été mesurées au microdensitomètre Vassy C. D. 3.

TABLEAU II

K_2SnO_3, H_2O.

d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0
12,71	57	3,16	47	2,484	3	1,979	7	1,612	6
6,54	100	3,01	11	2,358	3	1,929	10	1,580	16
5,90	5	2,933	32	2,313	29	1,884	9	1,567	4
5,35	3	2,813	4	2,270	17	1,838	9	1,546	8
5,16	8	2,779	3	2,225	6	1,805	12	1,523	7
4,10	16	2,694	24	2,195	15	1,763	14	1,485	2
3,68	4	2,662	23	2,151	7	1,730	2	1,471	6
3,60	6	2,595	23	2,107	1	1,694	4	1,444	3
3,37	8	2,563	5	2,080	9	1,670	22	1,423	4
3,27	13	2,528	6	2,052	4	1,645	5	1,413	6

TABLEAU III

3 K_2SnO_3, 2 H_2O.

d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0	d Å	I/I_0
9,20	35	2,790	89	1,930	11	1,529	12
6,70	100	2,744	27	1,921	9	1,509	43
5,48	28	2,676	17	1,818	18	1,477	24
3,82	7	2,572	33	1,770	5	1,438	10
3,70	2	2,444	5	1,737	12	1,396	22
3,35	2	2,276	81	1,705	22	1,365	5
3,26	2	2,162	49	1,641	38	1,356	20
3,17	14	2,022	9	1,621	7	1,340	4
3,12	6	1,999	4	1,587	10	1,299	13
3,04	38	1,976	18	1,570	20		

Lorsque K_2SnO_3 est obtenu avec de faibles vitesses de chauffe à partir de $K_2Sn(OH)_6$, il est d'une très grande pureté. Quand les vitesses de chauffe dépassent 150°/heure, des réactions d'hydrolyse se superposent aux réactions précédentes. Le produit final est alors

constitué non seulement de K_2SnO_3, mais également de petites quantités de stannates moins riches en K_2O ou même de traces de SnO_2. Ces produits d'hydrolyse sont insolubles dans l'eau. Pour déterminer le degré de pureté du métastannate préparé par cette voie, la solubilité dans l'eau est un test beaucoup plus sensible que l'examen radiocristallographique.

2° **Étude structurale.** — Les cristaux de métastannate préparés ont une longueur de l'ordre de 1 ou 2 mm, les deux autres dimensions étant de quelques 1/10 de millimètre. Les cristaux ont la forme de prismes droits à base rectangle ou losange. La microphotographie représente l'un d'eux grossi 60 fois (fig. 4).

La masse spécifique a été déterminée par pycnométrie dans l'orthophtallate de diéthyle ($\rho = 3{,}89$ g/cm³). Le rapport $\frac{V\rho N}{M}$ (V étant le volume de la maille, N le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire) est égal à 4,03 ; il impose quatre motifs K_2SnO_3 par maille.

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe c conduit aux règles d'extinction suivantes : les taches d'indice de Miller $h\,0\,l$ n'existent que pour $l = 2n$ et les taches d'indice $h\,k\,0$ uniquement pour $h + k = 2n$. Le groupe d'espace est donc au moins C_{2v}^2 d'après la première règle ; la seconde montre que ce groupe est en fait D_{2h}^{16}, soit $Pmcn$ dans la notation Hermann-Mauguin.

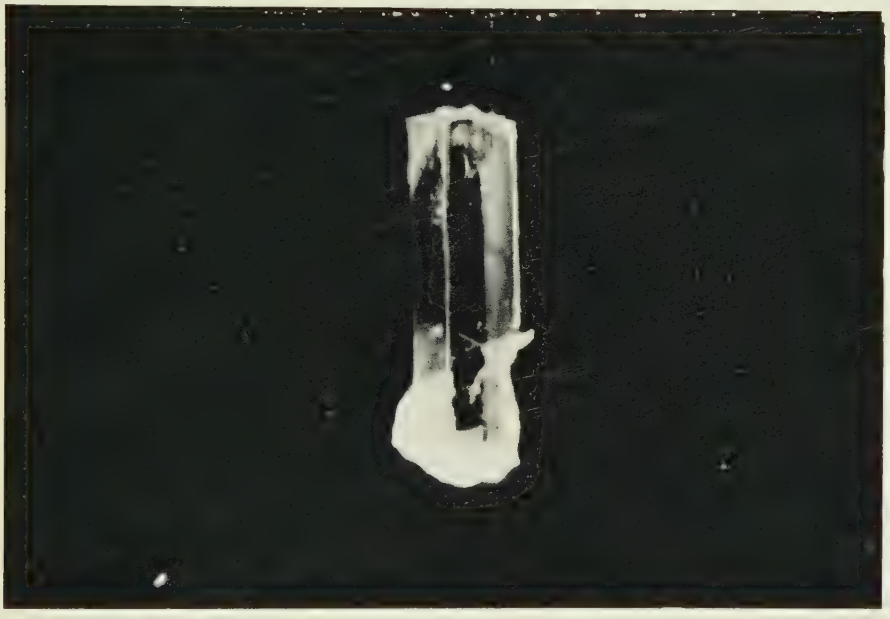

FIG. 4.

Un monocristal a été introduit en boîte sèche dans un tube de verre de Lindemann, qui a ensuite été scellé. Les diagrammes de Laue effectués par transmission montrent que celui-ci comporte trois axes binaires deux à deux perpendiculaires. Les diagrammes de Laue effectués selon des angles d'incidence différents de 30° ou de 45° des précédents n'ayant pas révélé d'autres symétries, nous en concluons que le cristal appartient au système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant donnent une première approximation des paramètres de la maille. Les diagrammes de cristal oscillant effectués après construction d'un réseau réciproque et indexation de la strate équatoriale permettent de préciser leurs valeurs :

$$a = 10{,}309 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$
$$b = 7{,}106 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$
$$c = 5{,}72 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

Le spectre de poudre a été indexé, les intensités ont été mesurées au microdensitomètre Vassy C. D. 3 (tableau IV).

Pour déterminer la position des atomes dans la maille nous avons projeté la fonction de Patterson selon les trois axes à partir des taches relevées sur les rétigrammes.

Sur ces projections les coordonnées des atomes d'étain sont déterminées sans équivoque. Nous pouvons dès lors effectuer un premier calcul des facteurs de structure tenant uniquement compte de l'étain et utiliser ensuite la méthode de l'atome lourd. Cette méthode est basée sur la remarque que l'étain en raison de son numéro atomique élevé apporte une contribution prépondérante aux facteurs de structure $Fc\,(h\,k\,l)$, il impose son signe à la majeure partie de ceux-ci.

Nous avons déterminé au photosommateur de Von Eller la transformée de Fourier des facteurs de structure

TABLEAU IV

K_2SnO_3.

d Å	I/I_0	$h\ k\ l$	d Å	I/I_0	$h\ k\ l$
5,77	100	1 1 0	1,508	20	0 4 2
5,09	45	2 0 0	1,499	9	5 3 1
4,06	18	1 1 1			4 1 3
3,47	19	0 2 0	1,488	44	6 2 1
3,07	49	3 1 0			0 3 3
3,01	75	0 2 1	1,470	30	6 0 2
2,910	8	2 2 0			1 3 3
2,844	27	0 0 2	1,428	9	0 0 4
2,772	5	1 0 2			2 3 3
2,704	84	3 1 1	1,416	14	4 4 1
2,597	13	2 2 1			1 0 4
2,556	14	1 1 2	1,406	7	1 5 0
		4 0 0			4 2 3
2,490	15	2 0 2	1,362	24	3 3 3
2,300	8	1 3 0			6 2 2
2,183	2	3 0 2	1,312	15	3 5 0
2,135	35	1 3 1	1,298	14	0 4 3
2,093	53	4 2 0			3 1 4
		3 1 2	1,285	9	1 4 3
2,043	10	2 2 2			2 2 4
1,966	8	4 2 1			8 0 0
		5 1 0			4 3 3
1,944	16	3 3 0			7 1 2
1,907	13	4 0 2	1,263	23	1 5 2
1,863	13	5 1 1			2 4 3
1,842	61	3 3 1	1,233	13	6 4 0
		0 1 3			4 1 4
1,811	7	1 1 3	1,221	14	7 3 1
1,777	17	0 4 0	1,201	25	5 3 3
1,710	18	6 0 0			6 2 3
1,694	6	0 4 1	1,193	22	3 5 2
1,679	31	4 2 2	1,184	6	8 2 1
		0 2 3			0 6 0
		2 4 0	1,172	12	8 0 2
		5 0 2			5 5 0
1,622	20	3 1 3	1,160	11	4 4 3
		5 1 2			0 6 1
1,607	26	2 4 1			5 1 4
		3 3 2			8 1 2
1,596	7	2 2 3			

observés Fo ($h\ k\ 0$). Nous obtenons ainsi la projection de la densité électronique sur le plan ($h\ k\ 0$). Sur le cliché obtenu les positions des atomes d'étain sont très nettes, celles des atomes de potassium et surtout celles des atomes d'oxygène sont moins apparentes (fig. 5). Nous avons également effectué une projection de la densité électronique selon le plan ($h\ 0\ l$). Nous avons relevé les coordonnées des différents atomes sur ces projections.

La qualité médiocre des rétigrammes obtenus n'a pas permis une mesure précise des intensités des taches, excluant ainsi une détermination parfaitement rigoureuse des coordonnées atomiques par des méthodes de raffinement. Après plusieurs cycles de calculs effectués au moyen d'un ordinateur IBM 1620 le coefficient de reliabilité $R = \dfrac{\Sigma\ kFo - |Fc|}{\Sigma\ Fc}$ est de 0,38 pour les 113 taches visibles dans les trois plans équatoriaux.

Les positions atomiques obtenues sont les suivantes :

	Position	x	y	z
Sn	4*c*	1/4	0,343	0,250
K	8*d*	0,41	0,63	0,77
O_1	4*c*	1/4	0,54	0,53
O_2	8*d*	0,37	0,37	0,01

La figure 6 représente la projection de la maille selon le plan ($h\ k\ 0$).

Chaque atome d'étain est presque au centre d'un octaèdre déformé dont les sommets sont constitués par des atomes d'oxygène. Ces octaèdres ont une face commune. Ils constituent des files parallèles à l'axe *c*. Le fait que l'étain soit plus proche de trois oxygènes que des trois autres explique que la distance Sn-Sn soit relativement grande au sein d'une même file. Les files d'octaèdres sont reliées entre elles par l'intermédiaire des atomes de potassium qui assurent la cohésion de l'ensemble. Chaque atome de potassium a pour voisins immédiats trois atomes d'oxygène, deux appartenant à une file et le troisième à une autre. Chaque atome d'oxygène a ainsi pour voisins deux atomes d'étain et deux atomes de potassium.

Les distances interatomiques, déterminées en Å, sont les suivantes :

Sn	2 O_2	1,86	K	O_1	2,24
	O_1	2,13		O_2	2,34
	2 O_2'	2,45		O_2''	2,59
	O_1'	3,00			
O_1	Sn	2,13		Sn — Sn′	3,15
	Sn′	3,00		K — K″	3,33
	2 K	2,24		$O_2 - O_2'''$	2,46
				$O_1 - O_2''$	3,16
O_2	Sn	1,86			
	Sn″	2,45			
	K	2,34			
	K′	2,59			

Lang a déterminé la structure des stannates de lithium et de sodium, isotypes l'un de l'autre, par similitude avec des silicates : glimmer, talc et muscovite (10).

Le réseau de Li_2SnO_3 et Na_2SnO_3 comporte des couches compactes d'oxygène alternant avec des couches métalliques. Ces dernières sont constituées tour à tour d'atomes d'alcalin seul et d'atomes d'alcalin et d'étain dans la proportion d'un à deux. L'étain et le lithium ou le sodium occupent dans la maille de ces composés des positions équivalentes. K_2SnO_3 présente également une alternance de couches d'atomes d'oxygène et d'ato-

FIG. 5.

mes métalliques. Mais d'une part le réseau d'oxygène n'est pas compact et d'autre part toutes les couches métalliques ont même composition.

Le fait que K_2SnO_3 présente un autre type de structure que Li_2SnO_3 et Na_2SnO_3 s'explique par la forte différence des rayons ioniques de l'étain et du potassium qui ne peuvent donc avoir le même environnement. Pour l'étain et les divers éléments alcalins considérés, les rapports des rayons ioniques sont en effet respectivement :

$$\frac{r\,Li^+}{r\,Sn^{4+}} = 0{,}96, \qquad \frac{r\,Na^+}{r\,Sn^{4+}} = 1{,}37, \qquad \frac{r\,K^+}{r\,Sn^{4+}} = 1{,}87.$$

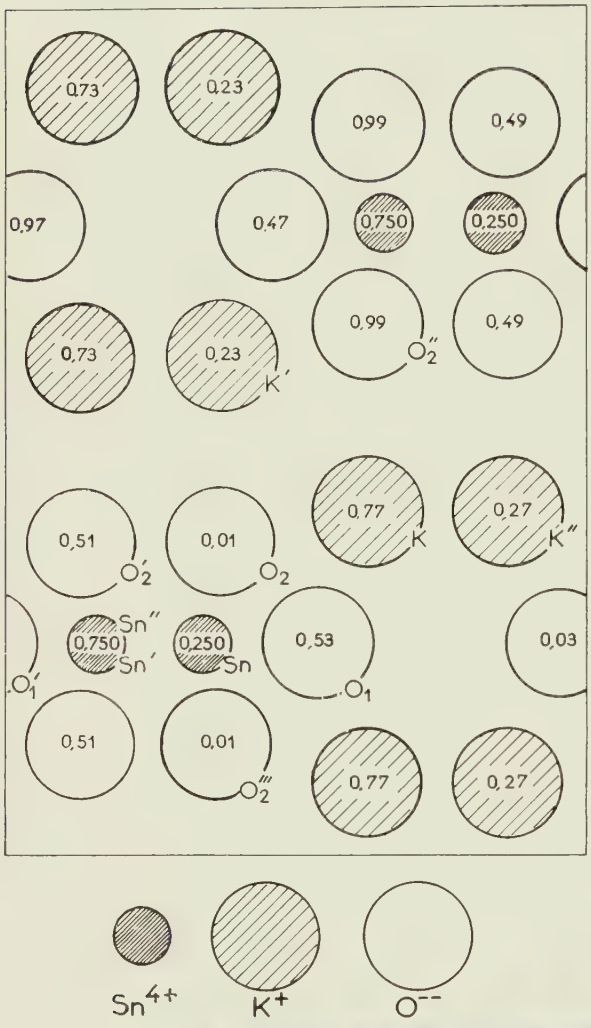

FIG. 6.

III. — Le tristannate $K_2Sn_3O_7$

1° **Préparation.** — Les méthodes de préparation du tristannate sont analogues à celles du métastannate, si on fait exception de la préparation par déshydratation.

a) **Dégradation thermique du métastannate.** — Le métastannate est stable thermiquement jusqu'à 830° C. Au-delà de cette température, il perd lentement K_2O pour donner naissance à une phase nouvelle. Celle-ci s'obtient pure par chauffage jusqu'à poids constant entre 830° et 900° C. Elle n'est pas soluble dans l'eau, mais se dissout dans l'acide chlorhydrique. L'analyse montre qu'elle répond à la formule $K_2Sn_3O_7$.

La réaction s'écrit :

$$3\ K_2SnO_3 \rightarrow K_2Sn_3O_7 + 2\ K_2O\ \uparrow.$$

	p. 100 théor.	p. 100 exp.
K	14,31	14,1
Sn	65,19	65,0
O	20,50	20,9
Rapport atomique K/Sn .	0,666	0,66

$K_2Sn_3O_7$ s'obtient ainsi à partir de 2 g K_2SnO_3 après 1 heure de chauffe à 1 400° C, 17 heures à 1 340° C ou 500 heures à 850° C. Il se présente sous forme d'une masse blanche recouverte de petits cristaux très fins

FIG. 7.

qui lui donnent un aspect velouté. C'est le lent départ de K_2O qui favorise la croissance de ces cristaux. Leur longueur peut atteindre 5 à 6 mm, mais les deux autres dimensions n'excèdent pas quelques centièmes de millimètre. La microphotographie donne une idée de la finesse de ces cristaux (fig. 7).

b) **Action sur l'oxyde stannique du nitrate ou du carbonate de potassium et de la potasse.** — Il est aisé de préparer des quantités importantes de tristannate par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique. La réaction débute à 800° C. Pour 16 g SnO_2 elle est totale après 2 heures de chauffe à 1 000° C, le mélange initial comportant un excès de KNO_3 de 5 p. 100 par rapport aux proportions stœchiométriques.

L'action sur SnO_2 du carbonate de potassium en léger excès à 1 050° C ou de la potasse à 600° C conduit également à $K_2Sn_3O_7$, mais il est difficile par ces méthodes d'obtenir un produit pur.

$K_2Sn_3O_7$ se présente après broyage sous forme d'une poudre blanche hygroscopique. Les cristaux ne sont que peu sensibles par contre à l'humidité atmosphérique ; il n'est pas nécessaire de les manipuler en boîte sèche pour les introduire dans un tube en verre de Lindemann en vue de l'étude cristallographique.

2° **Stabilité thermique.** — $K_2Sn_3O_7$ est relativement stable à la chaleur. Sa dissociation en SnO_2 et K_2O n'apparaît qu'au-delà de 900° C ; à cette température, 12 heures de chauffe ne lui font perdre que 1 p. 100 de K_2O combiné.

En traitant $K_2Sn_3O_7$ pendant 17 heures à 1 400° C, on obtient des cristaux de SnO_2 de petite taille. La réaction s'écrit :

$$K_2Sn_3O_7 \rightarrow 3\,SnO_2 + K_2O\uparrow.$$

3° **Étude cristallographique.** — Les diagrammes de Laue effectués par transmission ont montré que $K_2Sn_3O_7$ cristallise dans le système orthorhombique.

Des diagrammes de cristal tournant ont été effectués suivant les trois axes cristallographiques. Des diagrammes de cristal oscillant ont permis d'obtenir avec une bonne précision les paramètres de la maille élémentaire :

$$a = 16{,}807 \pm 0{,}009\ \text{Å}$$
$$b = 12{,}751 \pm 0{,}003\ \text{Å}$$
$$c = 3{,}138 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

La masse spécifique déterminée au pycnomètre est $\rho = 5{,}35 \pm 0{,}06$ g/cm³. Elle implique quatre motifs $K_2Sn_3O_7$ par maille (ρ théor. = 5,39 g/cm³).

La qualité médiocre des monocristaux isolés n'a pas permis jusqu'ici d'étude au rétigraphe. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé (tableau 5).

TABLEAU V

$K_2Sn_3O_7$.

d Å	I/I_0	$h\ k\ l$	d Å	I/I_0	$h\ k\ l$
9,82	39	1 1 0	1,720	40	2 6 1
6,25	35	0 2 0	1,694	14	6 6 0
5,83	87	1 2 0	1,676	11	3 6 1
5,01	71	2 2 0			4 7 0
4,14	13	0 3 0	1,654	6	7 4 1
		1 3 0			10 1 0
		3 2 0	1,625	3	4 6 1
		4 0 0			10 2 0
3,35	16	3 3 0	1,606	5	9 0 1
		5 0 0	1,587	21	1 8 0
3,23	62	0 4 0	1,564	26	0 0 2
3,15	19	1 4 0			1 0 2
3,09	45	1 0 1			1 7 1
3,02	6	0 1 1			2 8 0
		1 1 1			10 3 0
2,944	100	2 0 1	1,552	31	0 1 2
		2 4 0			1 1 2
		5 2 0			5 6 1
2,848	29	2 1 1			9 2 1
2,775	8	1 2 1	1,518	24	0 2 2
		3 4 0			1 2 2
2,716	61	6 1 0			3 7 1
2,696	28	2 2 1			11 1 0
		3 1 1	1,496	19	2 2 2
2,610	27	6 2 0			8 6 0
		5 3 0	1,482	25	10 0 1
2,501	81	1 3 1	1,466	24	1 3 2
		4 0 1			3 2 2
		3 2 1			4 0 2
2,399	3	7 0 0	1,439	14	5 3 0
2,290	32	3 3 1			8 5 1
		5 0 1			11 3 0
2,241	8	0 4 1	1,424	19	5 7 1
2,202	30	1 4 1	1,409	20	0 4 2
		4 5 0	1,398	33	2 8 1
2,149	37	2 4 1			2 9 0
		4 3 1			10 3 1
		5 2 1	1,386	14	2 4 2
2,065	34	2 6 0			5 2 2
		6 1 1			6 8 0
1,959	23	1 5 1	1,367	13	3 4 2
1,874	44	6 3 1			6 0 2
1,845	7	7 2 1			11 1 1
		9 1 0			12 2 0
1,783	14	2 7 0	1,361	16	6 1 2
1,762	9	0 6 1			
1,739	77	3 7 0			
		6 4 1			
		7 3 1			

IV. — Comparaison des divers modes de préparation des stannates anhydres de potassium

Nous avons vu que l'action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique conduit suivant les proportions de départ, la température et le temps de réaction à K_4SnO_4, K_2SnO_3, $K_2Sn_3O_7$, SnO_2 ou encore au mélange de deux phases adjacentes. Par contre, le composé le plus basique accessible par action du carbonate de potassium ou de la potasse sur SnO_2 est le métastannate K_2SnO_3, celui-ci s'obtient également par déshydratation de $K_2Sn(OH)_6$. La possibilité de préparer la phase la plus riche en K_2O par action de KNO_3 résulte

de ce que les vapeurs nitreuses formées ont un caractère moins acide que CO_2 ou H_2O libérés à partir de K_2CO_3 ou KOH. La présence de CO_2 ou H_2O semble entraver, ainsi qu'on pouvait le prévoir, la formation d'un composé particulièrement basique.

comprise entre 10° et 50°/heure. Les résultats ont été confirmés par études isothermes.

2° **Résultats obtenus.** — La figure 9 représente la courbe thermogravimétrique obtenue par action

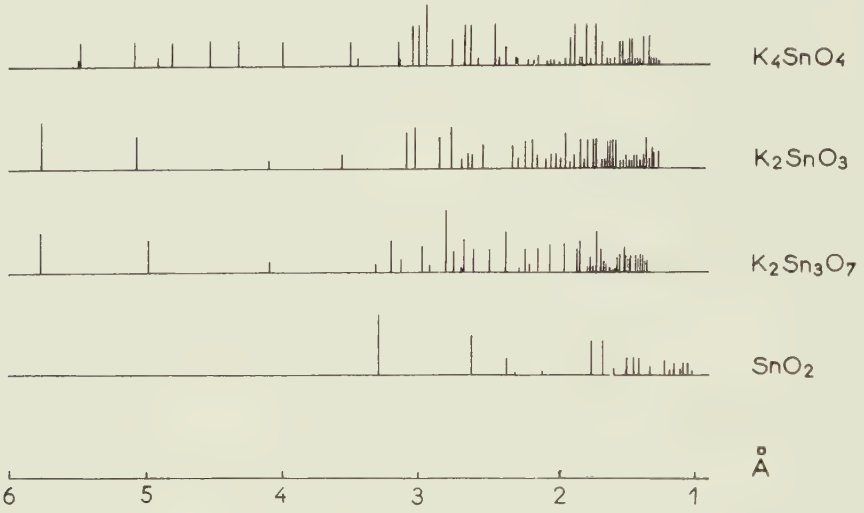

FIG. 8.

Le tableau ci-après décrit la succession des phases obtenues lors de la dégradation de K_4SnO_4 suivant le domaine de température considéré ; la figure 8 permet de comparer leurs spectres Debye-Scherrer.

$650° < t < 830°$	$K_4SnO_4 \rightarrow K_2SnO_3$
$830° < t < 900°$	$K_4SnO_4 \rightarrow K_2SnO_3 \rightarrow K_2Sn_3O_7$
$900° < t$	$K_4SnO_4 \rightarrow K_2SnO_3 \rightarrow K_2Sn_3O_7 \rightarrow SnO_2$

V. — Action de l'anhydride carbonique sur les stannates de potassium

Kohlmuller signale que CO_2 réagit brutalement avec K_2O à 70° C pour donner du carbonate de potassium (24). Il était intéressant d'étudier l'action de l'anhydride carbonique sur les stannates obtenus.

1° **Appareillage utilisé.** — Pour effectuer cette étude nous avons employé une thermobalance de Chenevard de marque Adamel (type : A). Le produit est placé dans un creuset d'alumine reposant sur une hampe solidaire du fléau de la balance.

La manipulation est effectuée sous faible débit d'anhydride carbonique soigneusement desséché, l'air contenu dans l'enceinte ayant été chassé par établissement préalable du vide.

Les thermolyses ont été effectuées à température linéairement croissante, la vitesse de chauffe étant

de l'anhydride carbonique sur l'orthostannate K_4SnO_4 pour une vitesse de chauffe de 40°/heure et un débit gazeux de 5 litres/heure environ. Deux paliers apparaissent, le premier entre 320° et 660° C, le second au-delà de 900° C. Ce dernier correspond à une substitution totale de CO_2 à SnO_2 dans le composé de départ. La position relative du premier palier met en évidence la formation intermédiaire d'un tétrastannate $K_2Sn_4O_9$ stable jusqu'à 660° C sous pression de CO_2 d'une atmosphère.

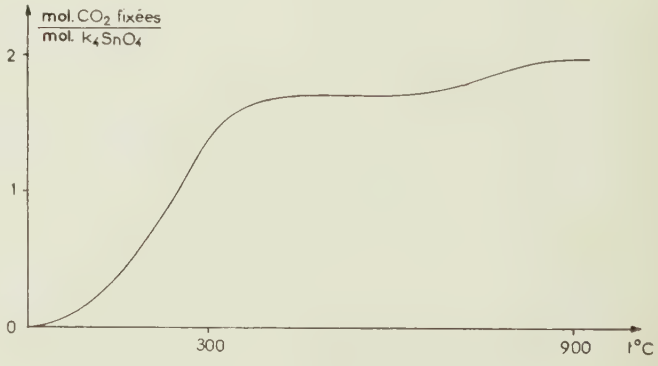

FIG. 9.

La réaction s'écrit :

$$4\,K_4SnO_4 + 7\,CO_2 \rightarrow K_2Sn_4O_9 + 7\,K_2CO_3.$$

Le tétrastannate $K_2Sn_4O_9$ est un produit blanc

hygroscopique. Il n'a pas été possible de le séparer du carbonate de potassium formé simultanément.

Nous avons pu toutefois le caractériser à l'aide du spectre de diffraction X du mélange, spectre dans lequel les raies de K_2CO_3 n'apparaissent que très faiblement. Cette propriété s'explique par l'importance du facteur atomique de diffusion de l'étain par rapport à celui du potassium (tableau 6).

TABLEAU VI

$K_2Sn_4O_9$.

d Å	I	d Å	I	d Å	I
7,10	m	2,738	TF	2,089 (*)	tf
5,13	f	2,629 (*)	f	2,020	tf
3,82	tf	2,545	tf	1,908	tf
3,58	m	2,479	tf	1,875	tf
3,46	m	2,330	m	1,846	f
3,31	f	2,300	m	1,798	tf
3,00	F	2,265	f	1,773	tf
2,905	m	2,223	f	1,731	tf
2,837 (*)	tf	2,179	m	1,709	tf
2,775	TF	2,126	tf	1,691	tf

(*) Ces valeurs de *d* peuvent être considérées comme appartenant à K_2CO_3.

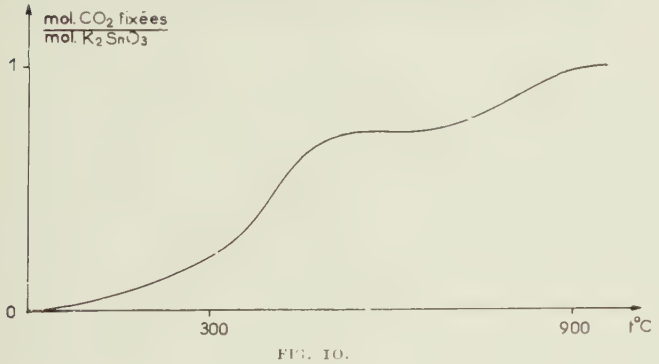

FIG. 10.

Au-delà de 660° C le tétrastannate fixe CO_2 avec formation d'oxyde stannique et de carbonate de potassium.

$$K_2Sn_4O_9 + CO_2 \rightarrow 4\,SnO_2 + K_2CO_3.$$

Sous courant d'anhydride carbonique le métastannate de potassium a un comportement analogue à celui de l'orthostannate. Il conduit successivement au tétrastannate stable jusqu'à 660° C et à l'oxyde stannique. La figure 10 représente la courbe obtenue pour une vitesse de chauffe de 40°/heure et un débit gazeux de 5 litres/heure environ. Les réactions s'écrivent :

$$4\,K_2SnO_3 + 3\,CO_2 \rightarrow K_2Sn_4O_9 + 3\,K_2CO_3$$
$$K_2Sn_4O_9 + CO_2 \rightarrow 4\,SnO_2 + K_2CO_3.$$

Le tristannate $K_2Sn_3O_7$ ne réagit avec l'anhydride carbonique qu'au-delà de 890° C, mais la formation d'une couche de carbonate fondu empêche la diffusion de CO_2 et inhibe alors la réaction qui ne conduit que très lentement à SnO_2 et K_2CO_3.

3° **Remarque.** — Sur aucune des courbes thermogravimétriques obtenues nous n'avons observé d'accident à 70° C, température à laquelle K_2O réagit brutalement avec CO_2. Nous en concluons à l'absence de K_2O libre dans les produits de départ.

La quantité d'anhydride carbonique fixé, déterminée par la position du dernier palier et par la pesée du creuset avant et après réaction, confirme la formule du composé de départ.

L'étude du système Sn^{IV}-O-K montre l'existence de quatre phases inédites : K_4SnO_4, K_2SnO_3, $K_2Sn_3O_7$, $K_2Sn_4O_9$. Les trois premières ont été isolées.

Deux nouveaux hydrates du métastannate ont également été mis en évidence : K_2SnO_3, H_2O et 3 K_2SnO_3, 2 H_2O.

Une étude publiée récemment en collaboration avec Cl. Fouassier montre l'analogie du système plomb IV-oxygène-potassium (8) avec le système étain IV-oxygène-potassium : les phases K_2PbO_3 et $K_2Pb_3O_7$ obtenues sont isotypes de leurs homologues stanniques.

CHAPITRE II

LE SYSTÈME ZIRCONIUM-OXYGÈNE-POTASSIUM

Selon les indications d'Ouvrard et celles de Venable et Clarke, la zircone ne serait que partiellement attaquée par la potasse ; le carbonate de potassium serait sans action (25) (15). Ces auteurs, qui n'ont pu isoler leurs produits de réaction, les considéraient comme des polyzirconates auxquels ils attribuaient les formules $K_2Zr_3O_7$, $K_2Zr_4O_9$, $K_2Zr_5O_{11}$.

Dans un travail récent, Lehmann et Erzberger, faisant réagir la potasse sur la zircone dans le rapport moléculaire initial $KOH/ZrO_2 = 1,5$ à 800° C pendant 1 heure, annoncent la formation d'un dizirconate qu'ils dénomment $(K_2Zr_2O_5)_I$ (16). Ces auteurs admettent en avoir obtenu deux variétés allotropiques : l'une $(K_2Zr_2O_5)_{II}$ par voie sèche pour un rapport initial KOH/

ZrO_2 supérieur à 2,25, l'autre $(K_2Zr_2O_5)_{III}$ par hydrolyse partielle de $(K_2Zr_2O_5)_{II}$ suivie d'une pyrolyse à 650° C. Lehmann et Erzberger indiquent en outre que l'action du carbonate de potassium sur la zircone à 1 100° C conduit à $K_2Zr_2O_5$, sans préciser la variété obtenue. Ils ne donnent pas le dépouillement de leurs diagrammes Debye-Scherrer mais se limitent à un tableau à partir duquel nous avons calculé les distances réticulaires (tableau VII, fig. 11).

La principale difficulté rencontrée dans la préparation des zirconates de potassium est le manque de stabilité thermique des composés obtenus. La zircone ayant un caractère nettement plus basique que l'oxyde stannique, les zirconates sont plus dissociables encore que les stannates. Au-delà de 720° C tous les composés du système Zr-O-K se dégradent. Pour chacun d'entre eux il a fallu déterminer les conditions optima d'élaboration (température, composition du mélange initial, temps de réaction) par tâtonnements successifs, la phase obtenue se décomposant dès qu'elle a été préparée, avec départ de K_2O et formation soit d'un zirconate moins basique, soit de zircone.

Nous nous sommes efforcés de tirer parti de cette difficulté. Nous avons préparé dans un premier temps le composé le plus riche en K_2O, puis nous avons étudié systématiquement sa dégradation thermique à diverses températures. Nous avons vérifié ensuite qu'il était possible de préparer directement les diverses phases précédemment mises en évidence.

Nous avons isolé ainsi trois composés :

— le métazirconate K_2ZrO_3,

— le dizirconate $K_2Zr_2O_5$ susceptible d'exister sous deux formes allotropiques l'une d'entre elles seulement coïncidant avec l'une des variétés signalées par Lehmann et Erzberger,

— le trizirconate $K_2Zr_3O_7$.

L'appareillage et les techniques utilisées ont été décrits au chapitre précédent.

TABLEAU VII

$(K_2Zr_2O_5)_I$		$(K_2Zr_2O_5)_{II}$		$(K_2Zr_2O_5)_{III}$	
d Å	I	d Å	I	d Å	I
2,81	TF	2,81	TF	2,81	TF
2,21	tf	2,01	F	2,54	tf
2,01	F	1,93	m	2,25	tf
1,87	tf	1,84	f	2,00	F
1,81	tf	1,78	ttf	1,92	f
1,80	tf	1,71	tf	1,80	F
1,65	TF	1,65	TF	1,66	TF
1,54	ttf	1,62	m	1,64	f
1,48	tf	1,55	tf	1,54	m
1,430	F	1,48	tf	1,46	f
1,373	f	1,44	F	1,430	f
1,312	f	1,416	F	1,287	F
1,283	F	1,401	tf	1,181	m
1,198	f	1,380	tf	1,140	tf
1,172	f	1,322	tf	1,097	m
1,144	tf	1,293	F	1,042	m
1,110	tf	1,270	F	1,019	m
1,087	F	1,224	tf		
1,058	tf	1,198	tf		
1,032	tf	1,178	F		
1,017	m	1,165	f		
		1,144	tf		
		1,125	tf		
		1,091	F		
		1,087	m		
		1,072	tf		
		1,019	F		
		1,010	m		

I. — Le métazirconate de potassium

1° **Préparation.** — Nous avons vu que l'orthostannate de potassium K_4SnO_4 s'obtenait par action du nitrate de potassium sur l'oxyde stannique, la potasse ou le carbonate ne permettant d'atteindre que le métastannate K_2SnO_3. Il était donc logique, pour préparer le composé le plus basique du système Zr-O-K de recourir au nitrate.

Sous courant d'azote sec, l'action du nitrate de potassium sur la zircone débute dès 800° C ; la réaction devient très rapide au-delà de 950° C. Le mélange initial

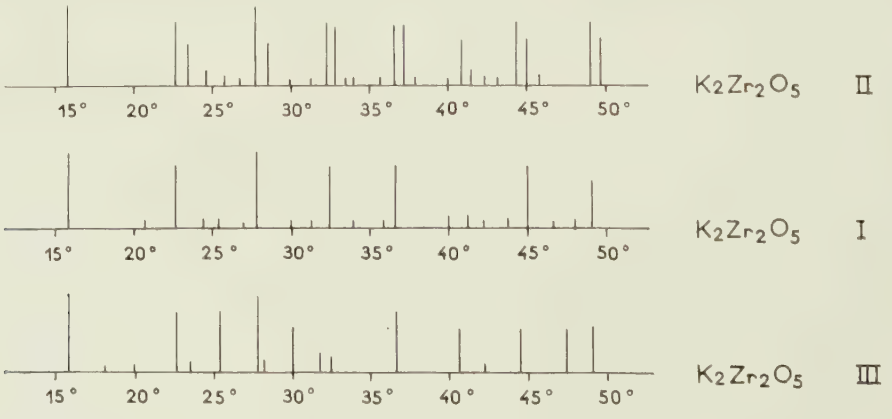

FIG. 11.

comporte un excès de KNO_3 d'au moins 50 p. 100 par rapport aux proportions stœchiométriques. Le mélange réactionnel était pyrolysé jusqu'à disparition, vérifiée analytiquement, de toutes traces de composés nitrés.

Les pyrolysats étaient soumis à l'analyse chimique. Après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré, le zirconium était précipité par l'ammoniaque et calciné à l'état de ZrO_2. Le potassium était dosé volumétriquement après hydrolyse totale du produit par l'eau à ébullition.

Le rapport moléculaire K_2O/ZrO_2 a été déterminé ainsi pour une série d'expériences effectuées entre 950° et 1 100° C, sa valeur maximum était égale à 1.

Le temps de réaction était de 2 heures à 950° C, de 30 minutes à 1 000° C, pour 5 g de zircone et un excès de nitrate de 50 p. 100.

Le spectre Debye-Scherrer caractérise une phase unique de formule K_2ZrO_3 (tableau VIII). Nous avons vérifié qu'il n'était pas possible de préparer de composé plus basique même en opérant avec un très grand excès de nitrate.

TABLEAU VIII

K_2ZrO_3.

d obs.	I/I_0	d calc.	$h\ k\ l$	d obs.	I/I_0	d calc.	$h\ k\ l$
5,71	94	5,78	1 1 0	1,500	100	1,503	3 2 3
5,13	24	5,17	2 0 0			1,500	3 4 1
4,09	14	4,06	1 1 1			1,497	4 1 3
		4,15	2 1 0	1,453	22	1,457	1 3 3
3,45	16	3,48	0 2 0			1,446	7 1 0
3,081	49	3,09	3 1 0	1,408	18	1,403	4 2 3
2,976	68	2,97	0 2 1			1,416	2 3 3
2,884	38	2,890	2 2 0			1,414	1 0 4
2,782	4	2,752	1 0 2	1,385	5	1,385	1 1 4
		2,858	1 2 1			1,385	6 3 1
2,732	81	2,719	3 1 1			1,384	6 3 0
2,590	9	2,578	2 2 1	1,373	19	1,373	3 1 3
		2,588	4 0 0	1,349	7	1,330	2 1 4
2,529	11	2,559	1 1 9	1,329	9	1,332	5 4 0
		2,499	2 0 2	1,296	21	1,296	3 1 4
2,261	16	2,266	1 3 0			1,298	5 4 1
2,226	8	2,233	4 1 1	1,264	12	1,260	3 5 1
2,121	91	2,119	2 3 0			1,272	8 1 0
		2,106	1 3 1	1,252	13	1,252	0 5 2
2,053	11	2,077	4 2 0	1,232	14	1,233	3 2 4
		2,070	5 0 0			1,230	4 1 4
		2,031	2 2 2	1,227	14	1,226	4 5 0
1,928	30	1,927	3 3 0			1,228	7 2 2
1,882	7	1,874	5 1 1	1,215	40	1,216	0 3 4
1,832	65	1,836	0 1 3	1,205	3	1,207	5 4 2
		1,826	3 3 1			1,207	1 3 4
1,742	19	1,742	0 4 0			1,204	3 4 3
1,733	19	1,730	2 1 3	1,198	3	1,199	4 5 1
		1,725	6 0 0			1,199	3 3 3
1,700	34	1,701	2 3 2			1,198	6 4 1
		1,699	5 2 1	1,185	11	1,183	2 3 4
1,675	4	1,670	0 2 3			1,186	8 2 1
		1,679	4 2 2	1,161	15	1,161	0 6 0
		1,676	5 0 2			1,161	8 1 2
		1,675	6 1 0	1,141	11	1,143	7 3 2
1,650	29	1,649	1 2 3	1,136	30	1,138	0 6 1
		1,651	2 4 0			1,134	9 1 0
1,614	12	1,607	6 1 1	1,120	18	1,120	1 1 5
		1,621	3 1 3			1,119	6 3 3
1,579	16	1,586	2 4 1	1,078	11	1,079	1 2 5

K_2ZrO_3 est hygroscopique, l'eau l'hydrolyse totalement à 100° C. Il présente l'aspect d'une poudre blanche, parfois légèrement colorée en raison de la présence de très faibles traces de peroxydes alcalins.

2° **Étude cristallographique.** — L'obtention d'une phase unique de composition K_2ZrO_3 est confirmée par l'analogie du spectre de poudre obtenu avec celui de K_2SnO_3 (fig. 12). Nous avons vérifié que K_2ZrO_3 et K_2SnO_3 étaient susceptibles de former des solutions solides en toutes proportions. Ils sont donc isomorphes.

Nous avons précédemment déterminé les paramètres de K_2SnO_3 et indexé son spectre de poudre. L'isomorphie des deux phases nous a permis d'affirmer que K_2ZrO_3 appartenait au système orthorhombique et de calculer ses paramètres :

$$a = 10{,}32 \pm 0{,}05\ \text{Å}$$
$$b = 6{,}97 \pm 0{,}01\ \text{Å}$$
$$c = 5{,}70 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Les paramètres a et c sont pratiquement égaux à ceux du métastannate ($a = 10{,}309$ Å, $c = 5{,}72$ Å), le paramètre b est par contre nettement plus faible que celui de K_2SnO_3 ($b = 7{,}106$ Å).

Le spectre de poudre a été indexé.

Nous avons déterminé pycnométriquement la masse spécifique ($\rho = 3{,}47 \pm 0{,}06$ g/cm³). Elle implique quatre motifs par maille ($\rho_x = 3{,}52$ g/cm³). Isomorphes, K_2ZrO_3 et K_2SnO_3 ont le même groupe d'espace : D_{2h}^{16}.

II. — Dégradation thermique du métazirconate

Le métazirconate de potassium n'est pas stable thermiquement. Il perd K_2O dès 570° C. En fait sa préparation au-delà de 800° C n'est possible que parce que la vitesse de réaction du nitrate de potassium avec la zircone est beaucoup plus grande que la vitesse de dissociation de K_2ZrO_3 dans nos conditions expérimentales.

Il est possible de suivre la dégradation thermique de K_2ZrO_3 sous courant d'azote de débit donné et à température déterminée, par mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps, si toutefois il ne se produit pas de phénomènes d'enrobement. Les deux conditions suivantes doivent être remplies :

a) Il faut qu'à la température considérée et sous le courant d'azote imposé, la vitesse de volatilisation de K_2O soit supérieure à la vitesse de dissociation du zirconate qui lui donne naissance.

b) Il est nécessaire également que la vitesse de dissociation du zirconate soit inférieure à la vitesse de diffusion de K_2O libre formé au sein du résidu solide.

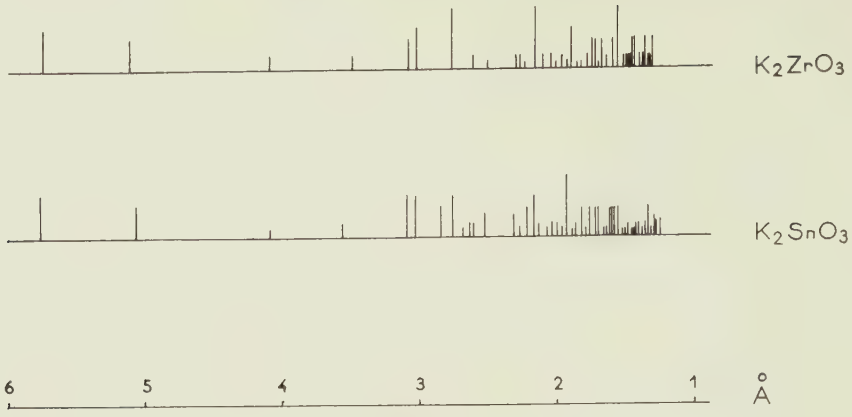

FIG. 12.

La première condition était remplie dans le domaine de température envisagé, c'est-à-dire entre 600° et 1 100° C. Il semble d'ailleurs que la vitesse de volatilisation de K_2O croisse plus rapidement que la vitesse de dissociation du zirconate par élévation de température.

Lorsque les quantités de produits utilisés étaient trop importantes, la seconde condition n'était vérifiée que pour des températures suffisamment élevées ($t > 800°$ C). Nous avons constaté expérimentalement que la dégradation de K_2ZrO_3 ne pouvait être valablement étudiée, à température inférieure à 800° C, que lorsque l'épaisseur de la couche initiale de K_2ZrO_3 au sein de la nacelle était inférieure à 3 mm.

Pour effectuer une étude homogène de la dégradation thermique de K_2ZrO_3 nous avons ainsi été conduits à opérer sur 500 mg de métazirconate, le débit d'azote étant fixé à 10 litres/heure. La figure 13 représente le réseau d'isothermes obtenues dans ces conditions.

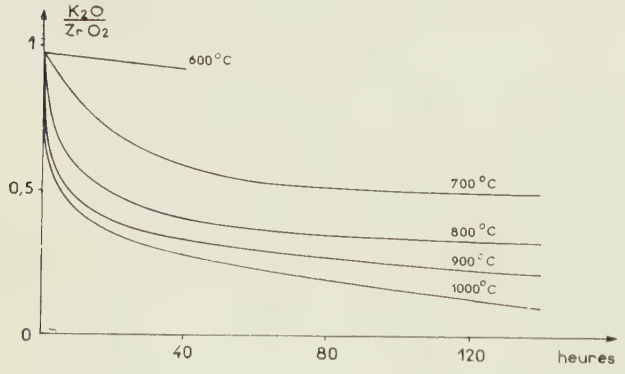

FIG. 13.

La dégradation isotherme était suivie par pesées effectuées après des chauffes de durée croissante. Il a donc fallu utiliser une prise d'essai de métazirconate pour chaque mesure. Après chaque traitement thermique un spectre Debye-Scherrer permettait de préciser la nature des phases présentes, l'analyse chimique vérifiait la composition globale du produit traité.

Le zirconium est dosé gravimétriquement sous forme de zircone. Le potassium est dosé volumétriquement après hydrolyse totale par l'eau à ébullition des produits de dégradation, tant que le rapport moléculaire K_2O/ZrO_2 est supérieur à 0,50. Pour des rapports inférieurs à 0,50, l'hydrolyse n'est plus complète, le potassium est alors dosé par spectrométrie de flamme après attaque acide.

L'étude cristallographique a été effectuée au diffractomètre à compteur. Les échantillons sont préparés en boîte à gants, le produit étant soigneusement broyé et passé au tamis de 300. Une chambre de protection a été construite au laboratoire. Elle est munie d'une fenêtre de milar et s'ajuste sur le porte-échantillon du goniomètre. Il était ainsi possible, à l'aide d'une circulation d'azote, de maintenir une atmosphère sèche et exempte d'anhydride carbonique autour de l'échantillon.

Pour des pyrolysats de même composition et obtenus à même température le mode de refroidissement, trempe ou recuit, ne modifie généralement pas la nature des phases obtenues. Nous verrons cependant que l'un des produits de dissociation du métazirconate est susceptible d'exister sous deux formes allotropiques mais que la vitesse de transformation de l'une de ces variétés en l'autre est particulièrement lente. Lors de l'étude représentée par la figure 13 les produits ont été trempés à l'air.

Résultats obtenus. — Nous sommes amenés à distinguer deux cas selon que la dégradation thermique de K_2ZrO_3 est effectuée à température inférieure ou supérieure à 850° C.

a) **Dégradation à température inférieure à 850° C.** — La dégradation thermique de K_2ZrO_3 débute à 570° C. Lorsque la température reste comprise entre 570°

et 850° C il apparaît une phase nouvelle, stable thermiquement jusqu'à 720° C. Il est donc possible de l'obtenir pure par pyrolyse de K_2ZrO_3 jusqu'à poids constant entre 570° et 720° C. Effectuée sur 500 mg K_2ZrO_3 la réaction exige pour être complète 110 heures de chauffe à 700° C.

L'analyse chimique de la phase obtenue montre qu'elle répond à la formule $K_2Zr_2O_5$, nous l'appellerons $K_2Zr_2O_5\alpha$.

	p. 100 théor.	p. 100 exp.
K	22,96	22,2
Zr	53,55	53,0
O	23,49	24,8
Rapport atomique K/Zr	1,000	0,98

La réaction de dissociation du métazirconate s'écrit alors :

$$2\ K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5\alpha + K_2O\nearrow.$$

Lorsque la température est comprise entre 720° et 850° C, $K_2Zr_2O_5\alpha$ se dissocie à son tour pour donner de la zircone monoclinique :

$$K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow 2\ ZrO_2 + K_2O\nearrow$$

b) **Dégradation à température supérieure à 850° C.** — Le terme ultime de la dégradation de K_2ZrO_3 est toujours la zircone monoclinique. Nous avons montré, en collaboration avec J. Leroy, qu'il se formait deux phases intermédiaires au lieu d'une dans le cas précédent. Nous avons appelé A la première, B la seconde.

Une étude systématique par voie chimique et radiocristallographique a permis de les identifier : A est une seconde variété du zirconate ($K_2Zr_2O_5\beta$), B un trizirconate $K_2Zr_3O_7$.

L'étude a été effectuée pour une température déterminée par comparaison des spectres de diffraction X des produits de dégradation, comportant chacun deux phases au maximum. Nous avons choisi deux raies fortes appartenant chacune à une phase différente et n'ayant pas de voisines immédiates. Nous avons déterminé la variation du rapport des intensités en fonction de la valeur de K_2O/ZrO_2.

Le tableau ci-contre donne les distances réticulaires des raies de diffraction choisies et la désignation de leur intensité. Celle-ci était déterminée par mesure planimétrique de la surface des pics obtenus au diffractomètre à compteur.

Sur la figure 14 nous avons porté successivement en ordonnée les rapports d'intensité I_A/I_1, I_B/I'_A, I_2/I'_B relatifs aux phases adjacentes préparées à 1 000° C, et en abscisse les valeurs correspondantes de $x = K_2O/ZrO_2$.

Domaine biphasé	d Å	I
K_2ZrO_3	5,72	I_1
Phase A	6,67	I_A
Phase A	6,67	I'_A
Phase B	4,48	I_B
Phase B	4,48	I'_B
ZrO_2	3,18	I_2

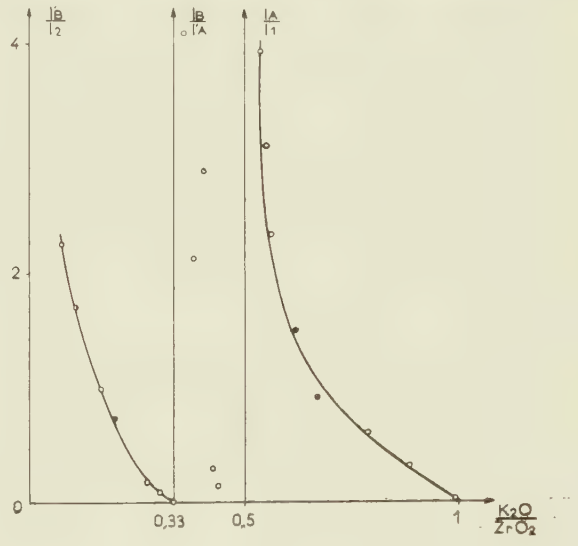

FIG 14.

Le rapport I_A/I_1 croît sans discontinuité de zéro à l'infini quand x varie de 1 à 0,50. Les compositions-limites du mélange métazirconate-phase A sont donc respectivement $x = 1$ et $x = 0,50$. La phase A est une seconde variété de dizirconate : $K_2Zr_2O_5\beta$.

Les compositions-limites du mélange des phases A et B sont $x = 0,50$ et $x = 0,33$, mais les points représentant les rapports I_B/I'_A sont trop dispersés en raison du mauvais état de cristallisation des produits pour permettre valablement un tracé de courbe.

Le rapport I_2/I'_B croît régulièrement de zéro à l'infini quand x varie de 0,33 à 0. Les compositions-limites du mélange phase B-zircone sont donc respectivement $x = 0,33$ et $x = 0$. La phase B est un trizirconate $K_2Zr_3O_7$.

Au-delà de 850° C les réactions se formulent donc :

$$2\ K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta + K_2O\nearrow.$$
$$3\ K_2Zr_2O_5\beta \rightarrow 2\ K_2Zr_3O_7 + K_2O\nearrow$$
$$K_2Zr_3O_7 \rightarrow 3\ ZrO_2 + K_2O\nearrow.$$

Le tableau ci-dessous résume la succession des phases obtenues par dégradation isotherme de K_2ZrO_3. La figure 15 permet de comparer leurs spectres Debye-Scherrer.

$t < 570°$	K_2ZrO_3
$570° < t < 720°$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5\alpha$
$720° < t < 850°$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow ZrO_2$
$850° < t$	$K_2ZrO_3 \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta \rightarrow K_2Zr_3O_7 \rightarrow ZrO_2$

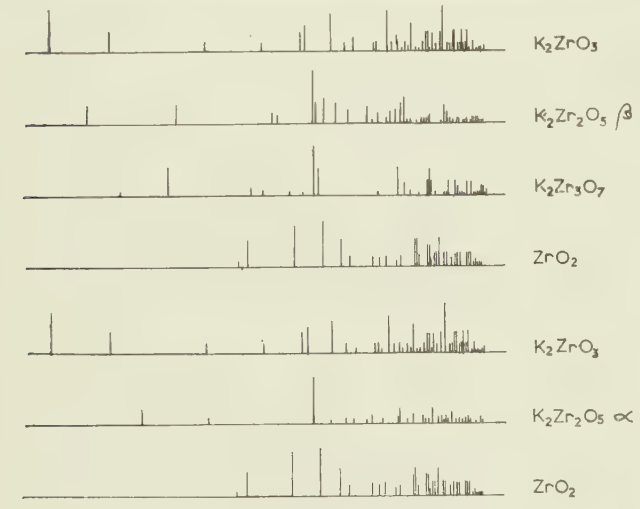

FIG. 15.

Il convenait d'étudier chacune des phases nouvelles obtenues et de vérifier dans le cas du dizirconate que nous avions préparé effectivement deux variétés allotropiques d'un même composé.

III. — Le dizirconate $K_2Zr_2O_5$

1° **$K_2Zr_2O_5\alpha$.** — *a)* **Préparation.** — Nous avons préparé $K_2Zr_2O_5\alpha$ pur entre 800° et 850° C par action sur ZrO_2 de KNO_3 en excès de 15 p. 100 par rapport aux proportions stœchiométriques. Pour 7 g ZrO_2 la réaction est complète après 15 heures de chauffe à 840° C.

L'action à 800° C de la potasse en excès sur ZrO_2 conduit aussi à $K_2Zr_2O_5\alpha$, mais nous n'avons pu l'obtenir pur par cette méthode, car il n'est pas possible de le séparer de l'excès de potasse nécessaire à une réaction complète.

$K_2Zr_2O_5\alpha$ se présente sous l'aspect d'une poudre blanche hygroscopique, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique et totalement hydrolysée par l'eau à 100° C.

b) **Données radiocristallographiques.** — Le spectre X de $K_2Zr_2O_5\alpha$ est assez simple, il semble correspondre à celui qu'attribuent Lehmann et Erzberger à ($K_2Zr_2O_5$) (cf. tableau VII).

Ce spectre peut s'indexer dans le système hexagonal avec les paramètres :

$$a = 5{,}74 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$
$$c = 28{,}22 \pm 0{,}04 \text{ Å}.$$

ainsi que le montre le tableau IX.

La masse spécifique déterminée par pycnométrie ($\rho = 4{,}15 \pm 0{,}06$ g/cm³) impose six motifs $K_2Zr_2O_5$ par maille ($\rho_x = 4{,}21$ g/cm³).

2° **$K_2Zr_2O_5\beta$.** — *a)* **Préparation.** — $K_2Zr_2O_5\beta$ pur s'obtient par action sur la zircone de KNO_3 en fort excès par rapport aux proportions stœchiométriques à température supérieure à 850° C. Ainsi pour 5 g ZrO_2 et un excès de KNO_3 de 30 p. 100 la réaction s'effectue en 1 heure à 1 000° C.

TABLEAU IX

$K_2Zr_2O_5\alpha$.

d obs.	I/I_0	*d* calc.	*h k l*	*d* obs.	I/I_0	*d* calc.	*h k l*
14,30	50	14,11	00.2	1,619	2	1,612	21.9
7,08	72	7,06	00.4	1,573	3	1,573	11.15
4,71	28	4,69	10.2	1,541	1	1,532	30.7
4,08	6	4,06	10.4	1,505	3	1,500	30.8
		4,03	00.7			1,502	11.16
2,887	100	2,877	10.8	1,476	1	1,468	21.12
2,702	4	2,745	11.3	1,442	17	1,438	20.16
		2,658	11.4	1,413	1	1,411	00.20
2.555	2	2,565	00.11	1,382	3	1,379	31.0
2,465	2	2,476	20.1			1,380	20.17
		2,450	11.6	1,360	2	1,357	10.20
2,322	1	2,344	20.6	1,334	2	1,329	22.8
2,235	6	2,226	11.8	1,291	8	1,286	21.16
2,204	1	2,197	20.4	1,267	1	1,262	31.9
2,093	1	2,115	20.7	1,246	1	1,243	40.0
2,030	38	2,032	20.8			1,243	30.15
1,954	1	1,948	20.9			1,244	21.17
1,873	6	1,878	21.0	1,211	1	1,208	30.16
1,824	4	1,815	21.4			1,214	31.11
1,774	1	1,782	21.5	1,178	3	1,182	20.11
1,715	1	1,708	20.12	1,145	1	1,141	22.15
1,665	35	1,657	30.0				
		1,658	21.8				
		1,662	10.16				

Bien que se volatilisant très rapidement au-dessus de 850° C la potasse en grand excès réagit sur la zircone pour donner $K_2Zr_2O_5\beta$, mais il n'est pas possible de l'obtenir pur par cette voie.

De petits cristaux de $K_2Zr_2O_5\beta$ peuvent s'obtenir par pyrolyse de 10 g K_2ZrO_3 pendant 60 heures à 1 100° C. Nous avons pu isoler en boîte à gants un monocristal. Il présente l'aspect d'une plaquette incolore de 5/10 de millimètre de long, de 2/10 de large et de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Nous l'avons introduit dans un tube de verre de Lindemann afin d'en effectuer l'étude cristallographique.

b) **Étude radiocristallographique.** — $K_2Zr_2O_5\beta$ est caractérisé par un spectre de diffraction X très différent de ceux des trois phases mentionnées par Lehmann et Erzberger.

L'étude sur monocristal au moyen de diagrammes de Laue montre qu'il existe trois axes binaires deux à deux perpendiculaires. Le dizirconate β appartient donc au système orthorhombique.

Les diagrammes de cristal tournant et de cristal oscillant ont permis de déterminer avec précision les paramètres :

$$a = 10{,}763 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$b = 8{,}755 \pm 0{,}003 \text{ Å}$$
$$c = 5{,}849 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

La masse spécifique déterminée par pycnométrie ($\rho = 3{,}89 \pm 0{,}06$ g/cm³) impose quatre motifs $K_2Zr_2O_5$ par maille ($\rho_x = 4{,}11$ g/cm³).

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe c montre que les taches d'indice $0\,k\,l$ existent uniquement pour $k + l = 2n$, les taches $h\,0\,l$ pour $h + l = 2n$, les taches $h\,k\,0$ pour $h = 2n$. Le groupe d'espace est donc D^6_{2h}.

3° Transformation de $K_2Zr_2O_5\alpha$ en $K_2Zr_2O_5\beta$. — L'étude de la dégradation thermique du métazirconate montre que le point de transformation d'une variété de dizirconate en l'autre est très voisin de 850° C. Mais lorsqu'on chauffe $K_2Zr_2O_5\alpha$ pulvérulent au-dessus de 850° C il n'est pas possible de mettre en évidence la transformation $K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta$. Les spectres Debye-Scherrer des produits ainsi traités ne comportent pas les raies de $K_2Zr_2O_5\beta$, c'est le trizirconate $K_2Zr_3O_7$ qui apparaît au détriment de $K_2Zr_2O_5\alpha$.

Au-dessus de 850° C la vitesse de dissociation de $K_2Zr_2O_5\alpha$ en $K_2Zr_3O_7$ et en K_2O est donc nettement supérieure dans ces conditions à la vitesse de transformation de α en β. Pour ralentir la dégradation nous avons opéré sur des échantillons de $K_2Zr_2O_5\alpha$ pastillés à la presse hydraulique sous pression de 5 tonnes par centimètre carré. D'autre part pour augmenter sensiblement la vitesse de transformation allotropique nous avons effectué ce traitement à température nettement supérieure à 850° C. Le fait que la vitesse de dissociation de $K_2Zr_2O_5$ augmente également avec la température, introduisait une difficulté notable qui ne permettait pas *a priori* de choisir le domaine de température le plus favorable.

Trois pastilles de 2 g $K_2Zr_2O_5\alpha$ ont été portées respectivement à 1 200°, 1 300° et 1 400° C pendant 5 minutes. Le produit était introduit dans un four Super-Kanthal préalablement porté à la température choisie. Chaque pastille était placée dans un petit creuset d'alumine poreuse de très faible inertie thermique et apte à supporter les chocs thermiques. Le traitement terminé, le produit était trempé à l'air.

Le spectre de poudre a été indexé (tableau X).

TABLEAU X

$K_2Zr_2O_5\beta$.

d Å	I/I_0	$h\,k\,l$	d Å	I/I_0	$h\,k\,l$
6,67	52	1 1 0	1,484	17	5 4 1
5,32	25	2 0 0			1 5 2
4,39	25	0 2 0			4 2 3
		1 1 1	1,462	7	0 0 4
3,36	13	1 2 1	1,441	13	1 6 0
		2 2 0			1 4 3
3,29	12	3 1 0			5 0 3
2,914	100	0 0 2	1,422	7	4 5 1
2,868	48	3 1 1	1,404	8	2 4 3
		1 0 2	1,382	3	1 6 1
2,798	31	1 3 0			1 2 4
		0 1 2			0 2 4
2,667	13	1 1 2	1,357	7	5 5 0
2,523	17	1 3 1			5 4 2
		3 2 1	1,342	9	2 2 4
2,336	2	2 3 1			7 1 2
2,279	6	3 0 2	1,297	15	1 3 4
		4 2 0			8 1 1
		3 3 0			7 2 2
2,184	12	0 4 0			1 6 2
		3 1 2	1,278	5	4 0 4
2,122	13	3 3 1			4 1 4
		4 2 1			8 2 0
2,079	12	5 1 0			2 3 4
2,020	39	3 2 2	1,267	12	2 6 2
		2 4 0			2 5 3
		1 4 1	1,252	3	4 6 1
		1 3 2			6 4 2
1,959	28	5 1 1	1,232	7	6 2 4
1,926	9	2 3 2			7 3 2
		4 1 2	1,220	13	3 5 3
1,905	8	0 1 3			0 4 4
1,866	3	4 3 1			6 5 1
		1 1 3	1,173	9	4 6 2
1,789	7	3 3 2	1,158	11	0 1 5
		2 1 3	1,140	8	2 6 3
		2 3 7	1,135	11	2 1 5
		6 0 0			6 0 4
1,746	16	5 3 0			7 5 1
		0 4 2	1,121	13	1 2 5
1,723	10	1 5 0			2 7 2
		1 4 2			6 1 4
1,687	17	2 2 3			8 4 1
		6 1 1	1,113	9	4 7 1
1,680	17	3 1 3	1,105	2	3 1 5
		0 5 1			9 3 0
1,652	20	4 3 2	1,053	16	0 7 3
		2 4 2	1,027	15	1 4 5
1,624	29	0 3 3			1 6 4
		4 4 1			5 6 3
		5 2 2	1,018	14	6 7 1
1,524	6	6 3 0			3 7 3
		6 0 2			10 0 2
1,514	33	7 1 0			
		3 5 1			

Les résultats sont les suivants :

— Les masses des pastilles portées à 1 200° et 1 300° C n'ont pratiquement pas varié ($\Delta m/m < 0{,}4$ p. 100). Il n'en est pas de même de celle portée à 1 400° C ($\Delta m/m = 4$ p. 100). Nous avons soumis les produits

obtenus à l'analyse radiocristallographique (fig. 16).

— Le spectre X du produit traité à 1 200° C présente à la fois les raies de $K_2Zr_2O_5\alpha$ et de $K_2Zr_2O_5\beta$.

— Le spectre X du produit traité à 1 300° C présente uniquement les raies de $K_2Zr_2O_5\beta$.

— Le spectre X du produit traité à 1 400° C contient à la fois les raies de $K_2Zr_2O_5\beta$ et de $K_2Zr_3O_7$.

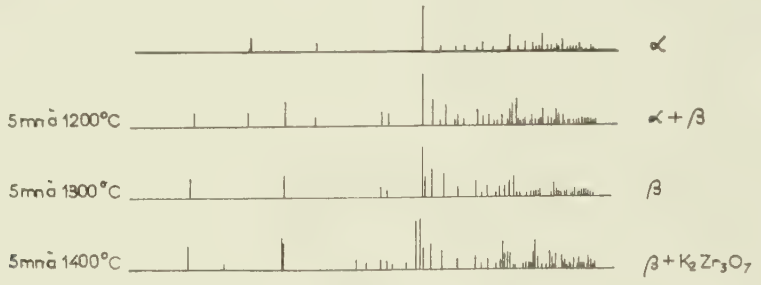

FIG. 16.

La transformation $K_2Zr_2O_5\alpha \rightarrow K_2Zr_2O_5\beta$ a donc pu être mise en évidence. Aucun recuit à basse température n'a jamais permis d'obtenir la transformation inverse.

Le trizirconate est un produit blanc. Mais, au contraire de K_2ZrO_3 et de $K_2Zr_2O_5$, $K_2Zr_3O_7$ n'est pas hygroscopique. Traité par l'eau à 100° C il ne s'hydrolyse que très lentement.

b) **Étude radiocristallographique.** — Le diagramme Debye-Scherrer du trizirconate est identique à celui que Lehmann et Erzberger attribuaient à la variété $(K_2Zr_2O_5)_{II}$ du trizirconate, variété dont ces auteurs admettaient qu'elle était déficitaire en K_2O.

Le spectre X de $K_2Zr_3O_7$ (tableau XI) peut s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres :

$$a = 7{,}01 \pm 0{,}04 \text{ Å}$$
$$c = 10{,}30 \pm 0{,}05 \text{ Å}.$$

IV. — Le trizirconate $K_2Zr_3O_7$

a) **Préparation.** — A température supérieure à 850° C le nitrate de potassium en excès réagit avec la zircone pour donner le trizirconate $K_2Zr_3O_7$. Pour obtenir un produit homogène il est indispensable toutefois d'interrompre plusieurs fois ce traitement en vue de procéder à un broyage.

L'action de la potasse à 800° C ou du carbonate de potassium à 1 100° C sur la zircone peut conduire également au trizirconate. Dans ce dernier cas la réaction est incomplète.

En fait le meilleur moyen d'obtenir un composé pur consiste à dégrader thermiquement un zirconate plus riche en K_2O. Ainsi $K_2Zr_3O_7$ s'obtient à partir de K_2ZrO_3 après 110 heures à 1 100° C, la masse de zirconate traitée étant de 11 g.

$K_2Zr_3O_7$ se dissocie très lentement en zircone et en K_2O à température supérieure à 750° C.

La masse spécifique déterminée pycnométriquement est $\rho = 4{,}30 \pm 0{,}09$ g/cm³, elle correspondrait à trois motifs $K_2Zr_3O_7$ par maille ($\rho_x = 4{,}57$ g/cm³).

L'étude du système zirconium-oxygène-potassium nous a permis d'isoler quatre phases : K_2ZrO_3, $K_2Zr_2O_5\alpha$, $K_2Zr_2O_5\beta$, $K_2Zr_3O_7$.

Au cours de ce travail nous avons eu connaissance de deux publications d'A. A. Grizik, V. E. Plyouchtchev et J. A. Plieskova (26) (27). La première décrit la préparation de $K_2Zr_3O_7$ par action de la potasse sur la zircone à 600° C suivie d'un lavage à l'eau froide. La seconde

TABLEAU XI

$K_2Zr_3O_7$.

d obs.	I/I_0	*d* calc.	*h k l*	*d* obs.	I/I_0	*d* calc.	*h k l*
4,99	7	4,94	1 1 0	1,407	11	1,409	2 2 6
4,48	72	4,46	1 1 1	1,381	3	1,382	3 0 6
3,58	12	3,57	1 1 2	1,338	1	1,336	4 2 4
3,44	6	3,43	0 0 3	1,320	1	1,324	5 1 2
3,14	6	3,13	2 1 0	1,293	26	1,295	4 3 3
3,02	3	2,99	2 1 1			1,295	5 0 3
		3,08	1 0 3	1,279	22	1,273	5 1 3
2,891	100	2,891	2 0 2			1,285	3 2 6
2,835	83	2,820	1 1 3	1,203	1	1,202	4 4 2
2,213	7	2,210	3 1 0	1,181	15	1,190	2 1 8
2,028	78	2,031	3 1 2			1,172	3 2 7
1,931	28	1,928	3 0 3			1,190	5 5 1
		1,938	3 2 0	1,169	9	1,167	5 3 2
1,863	12	1,858	3 1 3			1,172	3 2 7
1,777	2	1,774	2 0 5			1,165	6 0 0
1,671	30	1,673	4 1 1	1,145	5	1,144	0 0 9
1,662	53	1,667	1 0 6	1,125	4	1,125	4 0 7
		1,656	4 0 2	1,112	3	1,112	3 1 8
1,635	22	1,622	1 1 6	1,096	26	1,097	3 3 7
		1,647	3 3 0	1,085	16	1,085	5 4 1
		1,627	3 3 1			1,087	5 3 4
1,585	7	1,582	2 2 5			1,084	5 0 6
		1,563	4 2 0	1,073	7	1,074	2 1 9
		1,569	3 3 2	1,048	1	1,049	6 1 4
1,507	2	1,507	3 1 5	1,017	14	1,019	1 0 10
		1,505	2 1 6			1,016	3 1 9
1,485	4	1,485	3 3 3	1,014	13	1,014	3 3 8
1,449	28	1,446	4 0 4			1,014	6 0 5
1,424	28	1,423	4 2 3				

annonce la formation d'un dizirconate $K_2Zr_2O_5$ par action à 1 000° C du nitrate de potassium sur la zircone. Ces auteurs, qui ne semblent pas avoir eu connaissance de nos travaux antérieurs, ignorent l'existence du métazirconate et émettent l'hypothèse de l'existence de K_2O libre lors de la préparation de $K_2Zr_2O_5$.

Les seules données cristallographiques qu'ils fournissent sont les spectres Debye-Scherrer de leurs produits qui permettent effectivement de les identifier à $K_2Zr_2O_5\beta$ et à $K_2Zr_3O_7$. Les densités de leurs produits, mesurées au pycnomètre dans le toluène ($d = 3{,}376 \pm 0{,}003$ pour $K_2Zr_2O_5$, $d = 4{,}10 \pm 0{,}10$ pour $K_2Zr_3O_7$), sont différentes de celles que nous avons nous-mêmes déterminées et nettement plus éloignées des valeurs théoriques.

Nous avons signalé que Lehmann et Erzberger pensaient avoir obtenu une forme (III) du dizirconate par calcination à 650° C du produit obtenu après attaque par l'eau de la forme (II). En fait le spectre (fig. 11) qu'ils ont publié contient à côté de quelques raies de $K_2Zr_2O_5\alpha$ les raies de la zircone quadratique ; la variété quadratique de la zircone s'obtient effectivement à l'état métastable par calcination de l'hydroxyde de zirconium à température inférieure à 700° C.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Ce travail comportait l'étude des systèmes étain IV-oxygène-potassium et zirconium-oxygène-potassium. Nous avons mis au point les méthodes de préparation et déterminé les domaines d'existence d'un certain nombre de stannates et de zirconates de potassium : presque tous sont inédits. L'emploi du nitrate de potassium comme agent d'attaque s'est avéré particulièrement efficace et a permis l'élaboration de composés fortement basiques.

Des stannates de composition K_4SnO_4, K_2SnO_3 *et* $K_2Sn_3O_7$ *ont été isolés, ainsi d'ailleurs que deux hydrates du métastannate :* K_2SnO_3, H_2O *et* 3 K_2SnO_3, 2 H_2O. *Nous obtenons un tétrastannate* $K_2Sn_4O_9$ *par action de l'anhydride carbonique sur l'orthostannate ou le métastannate. Les zirconates* K_2ZrO_3, $K_2Zr_2O_5$, $K_2Zr_3O_7$ *ont été isolés.*

La stabilité thermique de tous ces composés a été précisée. Nous avons mis en évidence l'existence pour le dizirconate $K_2Zr_2O_5$ *de deux variétés allotropiques dont le point de transformation est voisin de 850° C et la vitesse de transformation très faible.*

Les éléments de symétrie ont été précisés pour la plupart des phases obtenues. Une étude sur monocristal a pu être effectuée en particulier pour l'orthostannate, le métastannate, le tristannate et la variété β du dizirconate.

Le métastannate de potassium a fait l'objet d'une étude structurale : K_2SnO_3 *possède une structure d'un type nouveau. L'étain possède la coordinence 6. Les couches d'oxygène y alternent avec les couches de potassium et d'étain. Le métazirconate est isotype du métastannate.*

L'obtention d'une phase de type « ortho » K_4SnO_4 *dans le seul cas de l'étain s'explique du fait que* SnO_2 *est plus acide que* ZrO_2. *Parmi les phases de même formulation obtenues dans les deux systèmes, seuls s'avèrent isostructuraux les composés « méta » particulièrement riches en potassium : ce résultat ne saurait surprendre vue la différence des rayons ioniques de l'étain et du zirconium.*

Phases obtenues	Température de début de dissociation	Système cristallin	Paramètres (en Å)		
			a	*b*	*c*
K_4SnO_4	650° C	triclinique			
K_2SnO_3	830° C	orthorhombique	10,309	7,106	5,72
$K_2Sn_3O_7$	900° C	orthorhombique	16,807	12,751	3,138
K_2ZrO_3	570° C	orthorhombique	10,32	6,97	5,70
*$K_2Zr_2O_5\alpha$	720° C	hexagonal	5,74		28,22
$K_2Zr_2O_5\beta$	720° C	orthorhombique	10,763	8,755	5,849
*$K_2Zr_3O_7$	750° C	quadratique	7,01		10,30

N. B. — Les données cristallographiques relatives aux phases marquées d'un astérisque ont été obtenues par indexation de leurs spectres de poudre à l'aide d'abaques de Bunn.

BIBLIOGRAPHIE

1. O. Ruff et F. Ebert. — *Z. anorg. Chem.*, 1929, **180**, 19.
2. A. Dietzel et H. Tober. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 71.
3. J. Stöcker et R. Collongues. — *C. R.*, 1957, **245**, 431.
4. J. Stöcker et R. Collongues. — *C. R.*, 1957, **245**, 695.
5. J. Stöcker et R. Collongues. — XVI[e] Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Paris, 1957, p. 647.
6. J. Stöcker et R. Collongues. — *C. R.*, 1958, **246**, 3641.
7. *Handbook of Chemistry and Physics.*
8. C. Fouassier et M. Tournoux. — *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1811.
9. R. Scholder. — *Ang. Chem.*, 1958, **70**, 583.
10. G. Lang. — *Z. Anorg. Chem.*, 1954, **276**, 77.
11. J. Schenck. — *Nucleonics*, 1952, **10**, 54.

12. A. DIETZEL et H. TOBER. — *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 1953, **30**, 47.
13. T. HJORDALL. — *C. R.*, 1865, **61**, 175.
14. J. D'ANS et J. LOFFLER. — *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 1446.
15. F. P. VENABLE et Th. CLARKE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1896, **18**, 434.
16. H. A. LEHMANN et O. ERZBERGER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1959, **301**, 233.
17. E. S. FREEMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 838.
18. MARIGNAC. — *Am. Mines*, 1859, **15**, 277.
19. ZOCHER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1920, **112**, 5.
20. TRONEV et KHRENOVA. — *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1946, **54**, 611.
21. M. GRILLOT. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **739**, 31.
22. C. O. BJÖRLING. — *Ark. Min. Geol.*, 1941, **15** B, n° 2, 6.
23. R. L. WILLIAMS et R. J. PAGE. — *J. Chem. Soc.*, 1957, 4143.
24. R. KOHLMULLER. — *Ann. Chim.*, 1959, **4**, 1183.
25. L. OUVRARD. — *C. R.*, 1891, **113**, 1021.
26. A. A. GRIZIK et V. E. PLYOUCHTCHEV. — *J. Chim. Min. U. R. S. S.*, 1962, **7**, 2095.
27. A. A. GRIZIK, V. E. PLYOUCHTCHEV et I. A. PLIESKOVA. — *J. Chim. Min. U. R. S. S.*, 1962, **7**, 2702.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La théorie du champ des ligandes appliquée à la chimie des métaux de transition

Vu et approuvé :
Bordeaux, le 17 octobre 1964.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
R. CALAS.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 19 octobre 1964.
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,
J. BABIN.

M. TOURNOUX

Le Directeur de la Publication : Georges Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1965, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 4179, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 5022. — 2-1965.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 9**, 1964